

О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко

ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко

ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

до курсу

«Органічні реагенти в аналітичній хімії»
для студентів факультету хімії та фармації

ОДЕСА
ОНУ
2021

**УДК 543:543-4
Р272**

Автори:

О. М. Рахлицька, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Т. М. Щербакова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

М. В. Шестакова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри безпеки життєдіяльності, екології і хімії Одеського національного морського університету;

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 4 від 17.06.2021 р.*

Рахлицька О. М.

Р272 Органічні реагенти в аналітичній хімії : навч.-метод. посіб. для студентів ф-ту хімії та фармації / О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 112 с.

ISBN 978-617-689-515-2

Навчально-методичний посібник складено у відповідності з програмою курсу «Органічні реагенти в аналітичній хімії». Він містить структуру, зміст навчальної дисципліни, методи контролю, питання до підсумкових модулів та самостійної роботи студентів, теоретичні основи використання органічних реагентів в аналізі неорганічних речовин, методики виконання лабораторних робіт.

Навчально-методичний посібник призначений для лабораторного практикуму та самостійної роботи студентів факультету хімії та фармації. Може бути рекомендований для студентів природничих факультетів при вивченні розділів, пов'язаних з дослідженнями та використанням органічних реагентів в хімічному аналізі.

УДК 543:543-4

ISBN 978-617-689-515-2

© Рахлицька О. М., Щербакова Т. М.,
Гузенко О. М., 2021

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	5
I. СТРУКТУРА ТА ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ “ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ”	8
1.1. Зміст навчальної дисципліни	8
1.2. Погодинний план лекцій	11
1.3. Перелік та правила оформлення лабораторних робіт	14
1.4. Методи контролю та розподіл балів	16
II. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА ПЕРЕВАГИ ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ	17
2.1 Основні положення теорії органічних реагентів	17
2.2. Класифікація органічних реагентів	27
2.3. Визначення констант дисоціації органічних реагентів	29
Лабораторна робота № 1	
<i>Визначення кислотно-основних властивостей кармоазину за допомогою кольорометричних функцій (за розробками кафедри)</i>	44
2.4. Використання органічних реагентів в аналітичній хімії	46
2.4.1. Застосування органічних реагентів в якісному аналізі	48
2.4.2. Застосування органічних реагентів в титриметричних методах аналізу	53
Лабораторна робота № 2	
<i>Комплексонометричне визначення вмісту алюмінію в водному розчині</i>	60
2.4.3. Застосування органічних реагентів в гравіметричному методі аналізу	62
Лабораторна робота № 3	
<i>Порівняльна характеристика гравіметричного визначення алюмінію з неорганічним (NH_4OH) та органічним ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NOH}$) осаджувачами</i>	63
2.4.4. Застосування органічних реагентів в спектрофотометричних методах аналізу	66

	Лабораторна робота № 4	
	<i>Порівняльна характеристика спектрофотометричного визначення купрум(II) з неорганічним (амоніак) та органічним (2,2' – біцинхонинова кислота) реагентами</i>	69
	Лабораторна робота № 5	
	<i>Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей Cu(II) у присутності макрокількостей нікелю та кобальту з диетилдитіокарбомінатом плюмбуму</i>	71
	Лабораторна робота № 6	
	<i>Визначення бісмуту в присутності плюмбуму за допомогою комплексону III. Побудова спектрів поглинання розчинів бісмута та плюмбума</i>	73
	Лабораторна робота № 7	
	<i>Вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на спектрофотометричне визначення галію з карбоксилдиоксихроменолом (КДХ)</i>	75
2.5.	Органічні реагенти, що вступають в реакції окиснення-відновлення	78
	Лабораторна робота № 8	
	<i>Методика спектрофотометричного визначення хрому(VI) з кармоазином (за розробками кафедри)</i>	87
	Лабораторна робота № 9	
	<i>Спектрофотометричне визначення мангану з кармоазином у білих винах (за розробками кафедри)</i>	89
	Лабораторна робота № 10	
	<i>Спектрофотометричне визначення ванадію з кармоазином у квасолі (за розробками кафедри)</i>	91
	Питання для самоконтролю	94
III.	САМОСТІЙНА РОБОТА СТУДЕНТІВ	105
3.1.	Погодинний план самостійної роботи	105
3.2.	Перелік тем до навчально-дослідного проекту.....	106
3.3.	Перелік питань та завдань для підсумкового опитування	107
	РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	110

ВСТУП

Розвиток аналітичної хімії пов'язаний з вимогами промисловості, медицини, сільського господарства та інших галузей народного господарства. Для визначення малої та великої кількості різних компонентів у природних та промислових об'єктах, у тому числі, у речовинах особливої чистоти, матеріалах для нової техніки, постає необхідність у розробці високочутливих (з низьким порогом відкриття) специфічних та точних методів дослідження.

Більшість методів розділення і багато методів визначення елементів засновані на реакціях утворення комплексних сполук, у тому числі з органічними лігандами, і використанні тих чи інших аналітичних властивостей цих сполук. Багато органічних сполук взаємодіють з певними речовинами органічної і неорганічної природи, утворюючи продукти, що володіють аналітичними властивостями. Такі речовини називаються органічними реагентами. У вузькому розумінні під органічним реагентом розуміють органічну речовину, за допомогою якої виявляють, ідентифікують та визначають якусь хімічну сполуку, тобто органічний реагент служить тільки для отримання (виявлення) аналітичної інформації. Розширення поняття "органічний реагент" – це включення до їх числа ще й таких органічних речовин, які застосовуються на стадіях аналізу, а саме для розділення, виділення, маскування і т. п. Це осаджувачі, екстрагенти, маскуючі речовини, іонообмінники на основі полімерної органічної матриці, різні буферні суміші на основі органічних речовин і т. п.

Органічні реагенти використовуються в різних областях хімічного аналізу, дозволяючи прискорити і спростити його виконання, підвищити чутливість, точність і вибірковість аналітичних методів. Вони мають ряд переваг перед неорганічними реагентами. З їх допомогою можна визначити малі концентрації речовин, які не можна дослідити іншими аналітичними методами. Багато з них є специфічними реактивами на неорганічні іони. Вибірковість можна підвищити, змінюючи умови виконання реакції або модифікуючи

структуру самого реагенту, тобто синтезуючи аналоги даного органічного реагенту. Перший шлях зводиться до підбору оптимальних умов виконання реакції, зокрема, рН середовища. Універсальний спосіб підвищення вибіркового аналізу – застосування різних маскуючих речовин. Також аналітична вибірковість реакцій визначається як вибірковістю при утворенні комплексу, так і властивостями комплексів, що утворюються. Перше залежить, головним чином, від міцності комплексу, а друге від електронної структури, симетрії комплексу і т. д. Утворення комплексів зі змішаними лігандами може відрізнятися особливо високою вибірковістю. Органічні реагенти, що утворюють комплекси з іонами металів, можна використовувати для вирішення багатьох проблем у різних областях аналітичної хімії. Так, їх можна застосовувати в якісному аналізі для розділення, визначення та маскування, у ваговому аналізі, об'ємному аналізі, полярографії, хроматографії і т. д. Особливо ефективні органічні реагенти для фотометричних визначень. У фотометричному аналізі кількість речовини визначають по світлопоглинанню забарвлених сполук, якими в більшості випадків є комплексні чи внутрішньокмплесні (хелатні) сполуки. Інтенсивність забарвлення розчинів цих сполук залежить від їх властивостей і від складу середовища. Тому, перш ніж використовувати яку-небудь сполуку для аналізу, необхідно мати інформацію про такі важливі її характеристики як стійкість, склад, знати найбільш сприятливі умови утворення забарвленого комплексу, а також визначити оптичні характеристики його розчину. Для дослідження процесів комплексоутворення в розчинах найчастіше використовують спектрофотометричний, потенціометричний, полярографічний та кондуктометричний методи.

Органічні реагенти мають більші можливості ніж неорганічні і тому стали найбільш розповсюдженими та найважливішими в аналітичній практиці. Сучасні наукові роботи аналітиків-досліджувачів присвячені виключно реагентам органічної природи. Великих успіхів досягнуто у розробці теоретичних основ застосування

аналітичних органічних реагентів. Вивчення механізму дії органічних реагентів – одна з найбільш важливих областей сучасної аналітичної хімії, яка інтенсивно розвивається.

У навчально-методичному посібнику показані переваги застосування органічних реагентів в аналітичній практиці, та їх обґрунтований направлений вибір, базуючись на теоріях органічних реагентів та комплексних сполук.

Навчально-методичний посібник призначений для лабораторного практикуму та самостійної роботи студентів факультету хімії та фармації. Може бути рекомендований для студентів природничих факультетів при вивченні розділів пов'язаних з дослідженнями та використанням органічних реагентів в хімічному аналізі.

I. СТРУКТУРА ТА ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ “ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ”

1.1. Зміст навчальної дисципліни

Мета курсу: сформувати здатність використовувати основні поняття з теорії та практики застосування органічних реагентів в аналізі.

Основні завдання курсу:

- розглянути питання зв'язку між будовою та аналітичними властивостями органічних реагентів і їх комплексів;
- сформувати відомості про переваги використання органічних реагентів та процесів комплексоутворення в аналізі;
- вивчити основні класи органічних реагентів, що мають велике практичне значення при визначенні та розділенні елементів у технічних об'єктах;
- сформувати здатність вибору органічних реагентів, а також різних аналітичних форм з метою розробки високочутливих методів аналізу для конкретних елементів та технічних об'єктів.

Змістовий модуль 1. Теорія органічних реагентів та їх застосування в аналітичній хімії

Тема 1. Органічні реагенти та їх застосування в аналітичній хімії. Основні етапи розвитку напрямку "Органічні реагенти в неорганічному аналізі" та роль виробництва в його розвитку. Основі області застосування органічних реагентів у неорганічному аналізі та переваги їх використання перед неорганічними реагентами. Сучасні методи дослідження констант іонізації органічних реагентів: спектрофотометрія, потенціометрія, кольорометрія.

Тема 2. Класифікація органічних реагентів. Прогнозування: властивостей органічних реагентів. Систематизація аналітичних реагентів, її відміна від систематизації, що прийнята в органічній хімії. Класифікація по Ф. Файглю та по Л. М. Кульбергу. Поняття про функціонально-аналітичні угруповання: солеутворюючі та комплексоутворюючі. Їх розташування в органічній молекулі.

Тема 3. Вплив структури молекули на властивості органічних реагентів; роль замісників та хромофорних груп. Значення взаємного впливу атомів у молекулі органічних реагентів на властивості функціональних груп. Гіпотеза аналогій (Кузнецов В. І.). Теорія аналогій взаємодії іонів металів з неорганічними реагентами типу H_2O , NH_3 та H_2S , а також з оксиген-, нітроген- та сульфурвмісними органічними реагентами. Прогнозування аналітичних властивостей органічних реагентів.

Тема 4. Межа визначення реакцій при використанні органічних реагентів. Вплив розчинників на чутливість реакцій. Вплив рН розчину. Вибірність та специфічність. Способи підвищення чутливості реакцій при застосуванні органічних реагентів. Ефект збільшення маси реактиву. Дія гідрофобних, гідрофільних та нейтральних замісників. Зниження межі визначення за рахунок екстракції та застосування органічних реагентів, що дають з іонами сполуки з низькими добутками розчинності.

Тема 5. Поглинання світла молекулами органічних сполук. Зв'язок будови речовин з їх кольором. Залежність кольору сполук від будови електронних рівнів атомів, що входять до їх складу. Поглинання світла молекулами органічних сполук. Оптичні властивості хелатів. Деякі положення теорії кольоровості органічних реагентів. Хромофорні властивості перехідних елементів. Поверхнево-активні реагенти (ПАР) і їх аналітичне застосування (титриметрія, спектрофотометрія, полярографія). Принципи модифікації полідентатних хромофорних органічних реагентів за допомогою ПАР та зміна їх спектрофотометричних характеристик. Комплексоутворення іонів металів III-VI груп з модифікованими органічними лігандами.

Змістовий модуль 2. Оксиген-, нітроген- та сульфур-вмісні органічні реагенти, їх застосування в аналітичній хімії

Тема 6. Барвники, що містять гідроксильні групи. Використання в аналізі оксикислот та поліфенолів. Основні аналітичні характеристики комплексів органічних сполук типу

оксикислот та поліфенолів з іонами металів. Приклади методів визначення елементів з застосуванням вказаних класів органічних реагентів. Похідні 1,2-диоксіантрахінону (алізарин, алізарин S). **Оксифлаво́ни** (морин, кверцетин, рутин). Похідні 2,3,7-триокси-6-флуорону та інші похідні ксантенового ряду барвників. **о-Диоксихромено́ли**. Будова комплексів металів та використання цих комплексів для визначення іонів металів. **Триоксифлуоро́ни**. Характеристика триоксифлуоронів – похідних гідроксилвмісних ксантенових барвників. Інші ксантенові барвники (пірогалоловий червоний, галейн). Їх використання з метою фотометричного визначення елементів III-IV груп. Похідні триоксифлуоронів, що входять до раціонального асортименту реактивів на іони металів (фенілфлуорон, саліцилфлуорон, диметилфлуорон, пропілфлуорон, о-нітрофенілфлуорон). **о-Диоксихромено́ли**. Загальна аналітична характеристика о-диоксихроменолів. Окремі представники о-диоксихроменолів: диметильні, дифенільні похідні. Їх використання з метою визначення полівалентних іонів: молібдену, цирконію, титану, індію. Синтез та застосування о-диоксихроменолів з наявністю сильнокислотних груп. Механізм взаємодії з іонами металів.

Оксиполікарбонові кислоти трифенілметанового ряду – фталексони. Комплексоутворення фталексонів з деякими іонами металів. Застосування фталексонів в аналізі.

Тема 7. Нітрогеновмісні органічні реагенти. Реактиви, що містять амонійний нітроген та нітросо-групу. Реактиви типу арсеназо. Гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки. Аналітична характеристика сполук, що містять амінний нітроген: оксихінолін та його галоїд-похідні. Використання цих реагентів у ваговому та колориметричному методах аналізу. Клас нітросполук – нітросонафтол, нітросо-R-сіль. Застосування цих реагентів з метою визначення та розділення іонів кобальту, заліза та ін. Реактиви групи купферону. Використання їх з метою розподілу іонів. Аміни: ціанолін, фенілгідроксиамін.

Дифенілкарбазид та дифенілкарбазон та їх застосування у практиці аналізу.

Арсеназо-I та аналоги; арсеназо-III та аналоги, сульфохлорфеніл С, хлорфоназо III, нітрохромазо. Области аналітичного застосування. Характеристика комплексів арсеназосполук з іонами металів. Функціонально-аналітичні групи: роль арсено-групи. Механізм комплексоутворення та природа кольорових реакцій.

Гетероциклічні нітрогенвмісні азосполуки. Синтез та хіміко-аналітичні властивості гетерециклічних нітрогенвмісних азосполук, що застосовуються для визначення іонів металів. Найважливіші представники гетероциклічних азосполук: піридинові, антипіринові, піримідинові, хіналінові, тіазольні, триазольні. Очищення та аналіз азосполук. Спектрофотометричні характеристики та константи іонізації азосполук. Використання гетероциклічних азосполук у комплексонометричному аналізі, в методах розділення та концентрування.

Тема 8. Органічні реагенти, що містять тіольну та тіонову групи. Аналітична здатність та характеристика реагентів, що містять ці групи. Здатність сульфуру вступати до реакцій комплексоутворення з металами.

Приклади реагентів, що найбільш часто застосовуються у практиці аналізу: тіосечовина, фенілтіосечовина, дифенілтіосечовина, дитіокарбамінати. Дитизон та дитизонати металів. Використання реагентів з тіольною та тіоновою групою у практиці аналізу.

Тема 9. Органічні реагенти, що вступають в реакції окиснення-відновлення. Аналітична здатність та характеристика реагентів, що вступають в реакції окиснення-відновлення. Приклади використання окисно-відновних органічних реагентів.

1.2. Погодинний план лекцій

№ лекції	Тема та зміст лекції	Кількість годин	Літ-ра
Змістовий модуль I			
1.	Органічні реагенти та їх застосування в аналітичній хімії. Основи області застосування органічних	2	[1–4]

	реагентів у неорганічному аналізі та переваги їх використання перед неорганічними реагентами (гравіметричний аналіз, комплексометричне титрування, окисно-відновне титрування, спектрофотометричні методи, іоннообмінне розділення).		
2.	Класифікація органічних реагентів. Прогнозування властивостей органічних реагентів. Систематизація аналітичних реагентів, її відміна від систематизації, що прийнята в органічній хімії. Класифікація по Ф. Файглю та по Л. М. Кульбергу. Гіпотеза аналогій (Кузнецов В. І.). Прогнозування аналітичних властивостей органічних реагентів.	2	[1–4]
3.	Поняття про функціонально-аналітичні угруповання: солеутворюючі та комплексоутворюючі. Їх розташування в органічній молекулі.	2	[1-4]
4.	Вплив структури молекули на властивості органічних реагентів; роль замісників та хромофорних груп. Значення взаємного впливу атомів у молекулі органічного реагенту на властивості функціональних груп. Вибірковість та специфічність. Способи підвищення чутливості реакцій при застосуванні органічних реагентів. Ефект збільшення маси реактиву. Дія гідрофобних, гідрофільних та нейтральних замісників	2	[1-4]
5.	Хромофорні та ауксохромні групи органічних реагентів	2	[1-4, 6]
6.	Іонномолекулярний стан реагуючих компонентів та їх аналітичні форми. Характеристика рівноваг у водних розчинах полівалентних металів. Константи гідролізу. Визначення рівноважних концентрацій гідроксокомплексів. Характеристика рівноваг у водних розчинах органічних лігандів. Константа іонізації і спектри поглинання реагентів (на прикладі триоксифлуоронів та о-диоксихромінолів).	2	[1-4, 6]

	Використання їх іонномолекулярних форм в хімічному аналізі.		
7.	Оптичні властивості хелатів. Вплив центрального атому та лігандів на забарвлення хелатів. Неорганічні хромофори. Хромофорні та ауксохромні групи органічних лігандів. Зв'язок між будовою та забарвленням комплексних сполук.	2	[5, 8]
8.	Зниження межі визначення за рахунок екстракції та застосування органічних реагентів, що дають з іонами сполуки з низькими добутками розчинності. Комплексоутворення в системі метал – органічна основа – забарвлений реагент. Утворення іонних асоціатів та їх застосування. Зовнішньосферні комплекси. Поверхнево-активні речовини (ПАР) і їх аналітичне застосування (титриметрія, спектрофотометрія, полярографія). Принципи модифікації полідентатних хромофорних органічних реагентів за допомогою ПАР та зміна їх спектрофотометричних характеристик.	2	[4-9]
Змістовий модуль 2			
9.	Барвники, що містять гідроксильні групи. о-Диоксихроменоли. Загальна аналітична характеристика о-диоксихроменолів. Окремі представники о-диоксихроменолів: диметильні, дифенільні похідні. Їх використання з метою визначення полівалентних іонів: молібдену, цирконію, титану, індію. Синтез та застосування о-диоксихроменолів з наявністю сильнокислотних груп. Механізм взаємодії з іонами металів. Оксифлаволи; триоксифлуорони; диоксихроміноли. Електронна будова, кислотно-основні і таутомерні рівноваги з гідроксилвмісними сполуками. Константи іонізації і спектри поглинання. Приклади комплексоутворення полівалентних іонів зі вказаними реагентами (роботи аспірантів кафедри).	2	[1, 4, 10]

10.	Нітрогенвмісні органічні реагенти. Гетероциклічні нітрогенвмісні азосполуки. Синтез та хіміко-аналітичні властивості гетероциклічних нітрогенвмісних азосполук, що застосовуються для визначення іонів металів.	2	[1-4]
11.	Органічні реагенти, що містять тіольну та тіонову групи. Аналітична здатність та характеристика реагентів, що містять ці групи. Здатність сульфуру вступати до реакцій комплексоутворення з металами. Приклади реагентів, що найбільш часто застосовуються у практиці аналізу: тіосечовина, фенілтіосечовина, дифенілтіосечовина, дитіокарбамінати. Дитизон та дитизонати металів. Використання реагентів з тіольною та тіоновою групами у практиці аналізу.	2	[1-4]
12.	Органічні реагенти, що вступають в реакції окиснення-відновлення (роботи аспірантів кафедри).	2	[4, 7, 11]
		Всього 24 год.	

1.3. Перелік та правила оформлення лабораторних робіт

Тиждень	Лабораторні роботи	Кількість год.
Змістовий модуль I		
I	Визначення кислотно-основних властивостей кармоазину за допомогою кольорометричних функцій (за розробками кафедри). Комплексометричне визначення вмісту алюмінію у водному розчині.	4
II	Порівняльна характеристика гравіметричного визначення алюмінію з неорганічним (амоніаком) та органічним (8-оксихіноліном) осаджувачем.	4
III	Спектрофотометричне визначення купрум(II) з амоніаком та 2,2'-біцинхониною кислотою. Порівняльна характеристика спектрофотометричного визначення з неорганічним та органічним реагентами.	4

IV	Значення органічних реагентів при усуненні впливу заважаючих факторів на спектрофотометричне визначення в багатокомпонентній системі: а) якщо спектри компонентів на всьому діапазоні довжин хвиль співпадають (за допомогою комплексоутворення та методів розділення – Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількостей Cu(II) у присутності макрокількостей нікелю та кобальту з диетилдитіокарбомінатом плюмбуму).	4
V	Значення органічних реагентів при усуненні впливу заважаючих факторів на спектрофотометричне визначення в багатокомпонентній системі: б) якщо в діапазоні довжин хвиль спектрів компонентів є ділянка, в якій поглинає тільки один із компонентів (за допомогою підбору спектральної області – Побудова спектрів поглинання розчинів бісмуту та плюмбуму. Визначення бісмуту в присутності плюмбуму за допомогою комплексону III).	4
VI	Утворення іонних асоціатів та їх застосування. Порівняльна характеристика спектрофотометричних методів аналізу з використанням ПАР і без нього: вплив ПАР на спектрофотометричне визначення галію з КДХ.	4
VII	Спектрофотометричне визначення мангану з кармоaziном у білих винах (за розробками кафедри). Методика спектрофотометричного визначення хрому(VI) з кармоaziном (за розробками кафедри). Спектрофотометричне визначення ванадію з кармоaziном у квасолі (за розробками кафедри). За вибором студента.	4
		Всього 24 год.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Після ознайомлення з теоретичними основами методу та правилами техніки безпеки виконання лабораторної роботи треба записати в робочий зошит мету, методику експерименту, обговорити її

з викладачем і тільки після цього виконувати експеримент. Оформлена лабораторна робота має містити хімічні рівняння реакцій в молекулярному, повному і скороченому іонному вигляді, спостереження, всі отримані експериментальні дані, розрахунки, результати статистичної обробки та висновки.

1.4. Методи контролю та розподіл балів

Поточне тестування студентів здійснюється:

- усне опитування (індивідуальне або фронтальне);
- оцінюванням якості виконання та теоретичного осмислення лабораторних робіт;
- оцінюванням самостійної роботи студентів;
- тест-контролем знань з кожного змістового модуля;
- оцінювання доповіді-презентації.

Підсумковий контроль – залік.

Розподіл балів, що присвоюються здобувачам

Змістовий модуль I			Змістовий модуль II			Доповідь-презентація	Підсумковий контроль (залік)		Сума
УО	ЛР	ЗМ	УО	ЛР	ЗМ	18	Тест	УО	100
5	6	10	5	6	10		25	15	

Умовні позначення: УО – усне опитування; ЛР – лабораторна робота, ЗМ – змістовий модуль.

II. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА ПЕРЕВАГИ ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

2.1. Основні положення теорії органічних реагентів

Ще з початку нашої ери було відомо, що настій чорнильних дубильних горішків можна було застосовувати в якості проби на присутність феруму. Багато століть по тому (1815 р.) встановлено, що крохмаль у присутності йоду забарвлюється в синій колір. В якості осаджувача, наприклад, кальцію, застосовували щавлеву кислоту (К. Шееле) та її солі. Для осадження ряду металів Ахматов П. Н. застосував ксантогенати (1870 р.). Ю. Лібіх запропонував визначати кисень по його взаємодії з розчином органічного відновника – пірогалолу. Першим синтетичним специфічним органічним реагентом для хімічного аналізу вважається реактив Грісса-Ілошвая (запропонований П. Гріссом в 1879 році і детально вивчений Л. Ілошваєм в 1889 році) – суміш β -нафтиламіна і сульфанілової кислоти, яка дає червоне забарвлення з нітрит-іонами. У 1885 році М. А. Ільїнський і Г. Кнорре запропонували α -нітрозоз- β -нафтол як реагент для відкриття та визначення кобальту. Ця реакція виявилася приблизно в 120 разів чутливішою, ніж раніше застосована в аналітичній практиці реакція катіонів кобальту з нітритом калію. У 1905 році Л. А. Чугаєв у роботі «Про новий чутливий реагент на нікель» запропонував диметилгліоксим в якості реагенту на нікель і потім в своїй докторській дисертації (1906 р.) виклав результати досліджень у розглянутій області. Запропонований Чугаєвим диметилгліоксим і понині є неперевершеним аналітичним реагентом на нікель. Розібратися в механізмі взаємодії іонів металів з органічними реактивами лігандного типу стало можливим у результаті розвитку на початку ХХ ст. теорії будови органічних сполук, та після появи координаційної теорії, що пояснила будову комплексних сполук. Як відомо, ця теорія була створена видатним швейцарським хіміком Альфредом Вернером в період 1893-1905 рр.

В даний час відомо дуже велике число синтетичних органічних реагентів, застосовуваних в хімічному аналізі. Завдяки працям І. П. Алімаріна, А. К. Бабко, Р. Берга, П. Комаря, С. Б. Саввіна, Н. С. Полуктова, К. Б. Яцимирського, В. А. Назаренко, Ю. А. Золотова, І. М. Коренман та ін., асортимент аналітичних реактивів збагатився десятками нових сполук, що дозволило створити теорію органічних реагентів. У роботах з теорії органічних аналітичних реагентів злилися дві історичні лінії, об'єдналися досягнення двох різних наукових напрямків. Перший напрямок спирається на досягнення органічної хімії і, зокрема, на теорію будови складних органічних молекул. Ця історична лінія йде від Ю. Лібіха, Ф. Кекуле, А. М. Бутлерова. Другий напрямок ґрунтується на застосуванні в аналізі досягнень фізичної та координаційної хімії і, зокрема, теорії іонних рівноваг, яка йде від В. Оствальда і А. Вернера. Благотворні результати такого злиття тепер очевидні для будь-якого хіміка-аналітика. Враховуючи закономірності комплексоутворення і фактори, які визначають міцність, розчинність і спектр поглинання комплексу, можна розширити сферу створення нових органічних реагентів, а також встановити область застосувань і обмежень давно відомих реагентів. Таким чином, накопичення експериментальних даних сприяє вивченню аналітичного застосування органічних реагентів. Все більше емпіричних методів отримують пояснення на фізико-хімічній основі, і це значною мірою стимулює розвиток нових аналітичних методів. Нові досягнення в цій галузі тепер з'являються за наступними напрямками:

- квантово-хімічні розрахунки структури реагентів і на цій основі прогнозування спектрів і реакційної здатності реагентів;
- дизайн реагентів нового типу (наприклад, макроциклічних) з урахуванням інтенсивно досліджуваних співвідношень «структура – властивість»;
- математичне (як правило, комп'ютерне) моделювання процесів, що протікають за участю органічних реагентів у розчинах складного складу (наприклад, титрування багатокomпонентних сумішей);

- використання так званих організованих середовищ, наприклад, проведення реакцій в міцелах та інших «мікрореакторах».

Можливість взаємодії органічних реагентів з катіонами металів обумовлена присутністю в їх молекулах гетероатомів (атомів – донорів електронних пар). Їх роль найчастіше виконують атоми двох перших періодів періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва – N, O, P і S; рідше As, Se і Te. При використанні органічних реагентів в хімічному аналізі утворюються комплексні сполуки з органічними лігандами практично всіх типів – катіонного, аніонного, комплекси - неелектролітів, моноядерні, багатоядерні і т. д. Найбільш часто органічний реагент представляє собою полідентатний ліганд (має кілька атомів, здатних утворювати хімічний зв'язок з комплексоутворювачем). При цьому можливе утворення циклічних структур – хелатів, до складу яких входить атом метала-комплексоутворювача. Загалом, **хелатними комплексними** сполуками (хелатами) металів називають координаційні сполуки металів з однаковими або різними негативно зарядженими та нейтральними полідентатними лігандами, що мають один або кілька хелатних циклів. Термін «хелат» запропонований в 1920 році Морганом і Дрю. Хелати можуть бути комплексами катіонного, аніонного типу, комплексами-неелектролітами, містити у внутрішній координаційній сфері тільки полідентатний або одночасно один, чи кілька полідентатних і монодентатних лігандів і мати або не мати зовнішньосферні іони. Хелатами є також **внутрішньоконкомплексні** сполуки – координаційні сполуки металів з полідентатними (зазвичай органічними) лігандами, пов'язаними з одним і тим самим атомом металу-комплексоутворювача через одну негативно заряджену (ковалентний зв'язок) і одну нейтральну донорну (координаційний зв'язок) групи з утворенням однакових або різних внутрішніх металоциклів (хелатних циклів), що не містять зовнішньосферних іонів і є комплексами-неелектролітами. До внутрішньоконкомплексних сполук відносяться такі практично важливі речовини, як оксихіноляти металів складу ML_n (L – депротонований залишок 8-оксихіноліну,

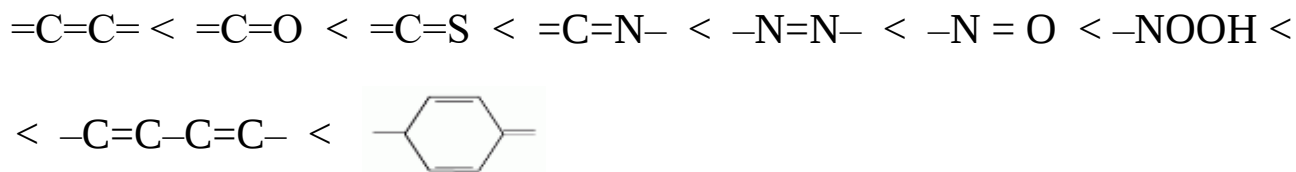
n – ступінь окислення металу M), комплекси металів з оксимами, нітрозогідроксилами, нітросо фенолами, різними амінокислотами та ін.

В теорії органічних регентів існує два основних підходи:

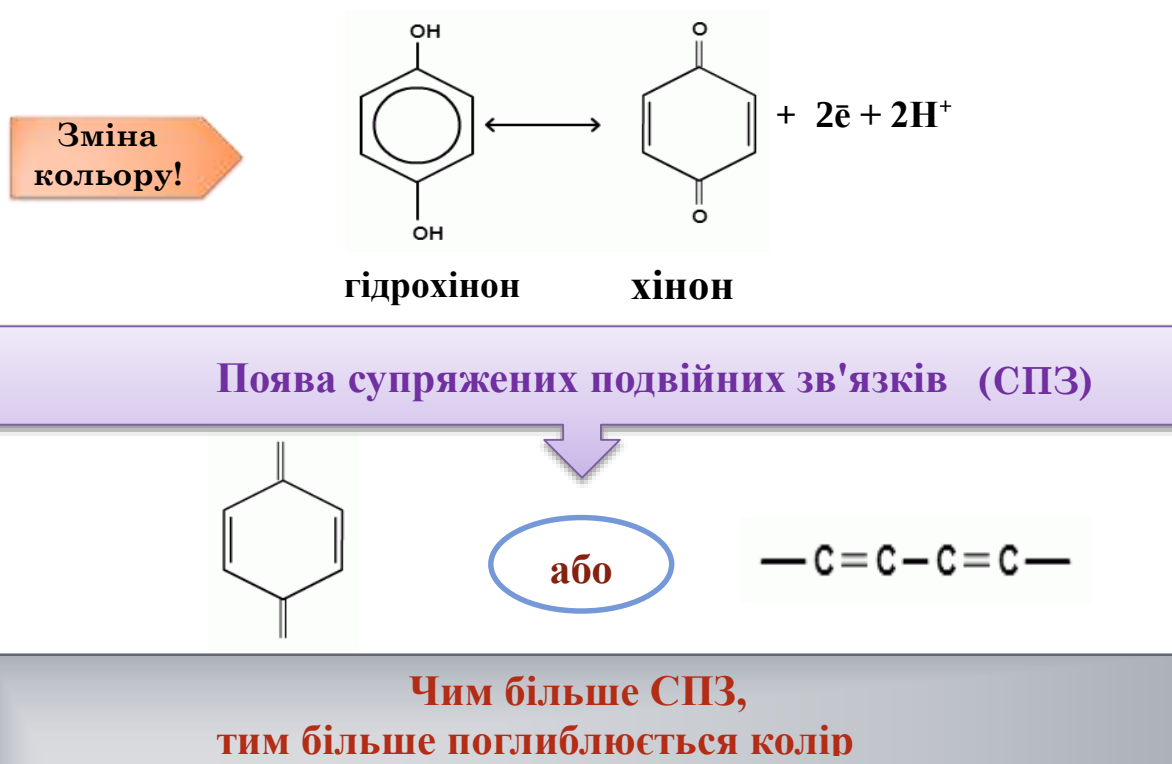
I. Хромофорна теорія (теорія кольоровості) – пояснює зміну кольору сполуки на основі змін в структурі молекули, на основі утворення хромофорних груп.

Для того, щоб органічний реагент і його комплекси мали селективне поглинання у видимій або УФ-області спектру, в їх молекулах повинні міститися **хромофорні групи** – ненасичені групи атомів. Вони відповідають за поглинання світла речовиною. Хромофори бувають двох видів: групи, які містять подвійний зв'язок, – π -хромофори і групи, що містять гетероатоми з неподіленою парою електронів, – n -хромофори.

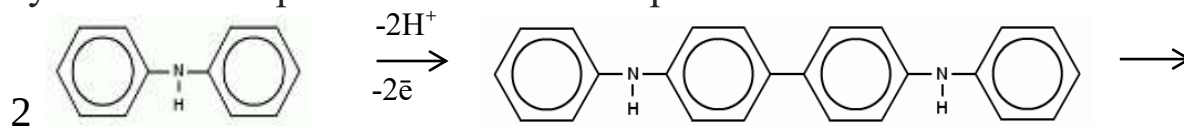
Приклади хромофорних груп:



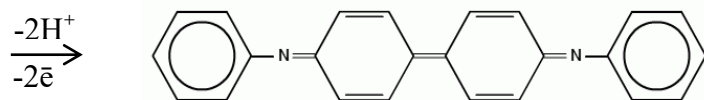
В усіх інтенсивно забарвлених хелатах і в більшості хелатоутворюючих реагентів є супряжена система π -електронів, в якій електрони делокалізовані і не належать якому-небудь одному зв'язку. Для сполук з такими супряженими системами поглинання випромінювання у видимій або УФ-області спектру не можна віднести до якогось окремого зв'язку – воно обумовлене всією π -системою електронів молекули. Супряжені системи відрізняються тим, що поглинають в довгохвильовій області спектра. Чим більше супряжених зв'язків, тим більше поглиблюється колір: б $\rightarrow$ ж $\rightarrow$ ч $\rightarrow$ с. Зміна кольору реагенту – це наслідок внутрішньомолекулярного перегрупування, в результаті чого змінюється будова молекули.



Далі передбачається, що молекули в розчині можуть бути присутніми в різних таутомірних формах, що знаходяться в рівновазі. Так, для дифеніламіну таутомірна форма I не має хромофорної групи і тому безбарвна, а у формі II присутній хіноїдний хромофор, що обумовлює забарвлення в синій колір:



I: безбарвний



II: синій

При розгляді цієї теми необхідно зрозуміти роль замісників у молекулах органічних реагентів, так як будова решти частини молекули реагенту також має чимале значення для протікання реакції. Під введенням замісників розуміють приєднання будь-яких груп до основної молекули хелатоутворюючого реагенту, яке не змінює числа і природи донорних атомів. Наявність ряду «периферійних» (так

званих, **аналітико-активних груп – ААГ**) модифікує властивості реагенту і продукту його взаємодії з металом, що визначають.

До таких ААГ відносять:

– **ауксохромні групи** – групи атомів, які підсилюють колір комплексу (електронодонорні замісники I порядку, що часто не містять подвійний зв'язок та направляють електронну хмару в *o*- або *n*-положення):

$-F < -CH_3 < -Cl < -Br < -OH < -OCH_3 < -NH_2 < NHCH_3 < -N(CH_3)_2 < -NHC_6H_5 < -O-$;

– **антиауксохромні групи** – групи атомів, які зменшують інтенсивність кольору:

$-NH_2^+ < -SO_2NH_2 < -COO^- < -CN < -COOH < -COOCH_3 < -COCH_3 < -CHO < -NO_2$;

У першому наближенні можна вважати, що підвищення електронної густини на ауксохромі та її зниження на антиауксохромі при хелатоутворенні призводить до батохромного зсуву смуги поглинання хелату по відношенню до положення смуги поглинання вільного реагенту. І навпаки, зниження електронної густини на ауксохромі та її підвищення на антиауксохромі призводить до гіпсохромному зсуву смуги поглинання хелату щодо смуги поглинання реагенту.

– **Нейтральні групи** – посилюють або зменшують розчинність органічного реагенту чи комплексу, але не змінюють їх колір. Наприклад, при введенні в молекулу реагенту додаткових ОН-груп закономірно змінюються розчинність і стійкість комплексів, що зазвичай призводить до підвищення чутливості і селективності реакції.

При введенні нейтральних замісників можуть бути досягнуті наступні ефекти:

1. Підвищення розчинності самих реагентів та їх комплексів з іонами металів за рахунок блокування гідрофобних груп. Особливо часто вводять гідрофільні групи $-HSO_3^-$; $-PO_3^{2-}$; $-AsO_3^{2-}$; $-COOH$; $-OH$.

2. Зменшення розчинності комплексів органічних реагентів з металами за рахунок введення гідрофобних груп, що підвищує чутливість реакції осадження та сприяє екстракції. Для цього реагент модифікують групами $-C_6H_5$; $-C_{10}H_7$.

3. Введення замісників, які збільшують молекулярну масу органічного реагенту – ефект «утяжеління». Наприклад, заміна метильного радикалу в молекулі диметилгліоксима на фенільний. Дифенілдіоксим сам дуже погано розчинний у воді, і його комплекси також мають дуже низьку розчинність, що дозволяє при гравіметричному визначенню нікелю досягати дуже високих ступенів осадження.

Хромофорна теорія (теорія кольоровості)

- пояснює зміну кольору сполуки на основі змін в структурі молекули, на основі утворення хромофорних груп.



II. Теорія функціонально активних груп (ФАГ) – пояснює аналітичні властивості органічних реагентів наявністю функціонального угруповання, яке представляє собою групу атомів, що безпосередньо беруть участь в аналітичній реакції, тобто ФАГ – це реакційний центр. Природа цього угруповання визначає коло речовин, взаємодіючих з органічною речовиною за даних умов. Відповідно до гіпотези аналогій Кузнецова В. І., з органічним реагентом взаємодіють ті метали, які схильні утворювати стійкі сполуки з простими неорганічними речовинами, що містять групи атомів, які входять у функціональне угруповання молекули реагенту.

Таблиця 1

Класифікація елементів відповідно з гіпотезою аналогій Кузнецова

М	Конфігурація	Тип ліганду
Mg²⁺, Al³⁺, Hf⁴⁺, Zn²⁺	Конфігурація благородного газу (гідролізуються водою)	О-вмісні (Pb ²⁺ з алізарином)
Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺	З частково заповненими d-орбітальми (утворюють стійкі амоніачні комплекси)	N-вмісні (Ni ²⁺ з диметилгліоксимом)
Ag⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺	З заповненою d-орбітальною (дають малорозчинні сульфідні)	S-вмісні (Hg ²⁺ з дитизоном)

Наприклад, елементи, здатні утворювати стійкі сульфідні, взаємодіють з органічними реагентами, що містять меркапто-групу, а елементи, здатні утворювати стійкі амоніакати – з реагентами, що містять аміногрупу (табл. 1). Це може служити основою для пошуку нових органічних реагентів.

Для забезпечення реакції елемента з органічним реагентом необхідне дотримання, принаймні, таких умов:

1) молекули органічних реагентів повинні містити ФАГ. Функціональність органічного реагенту характеризується будовою і числом ФАГ в його молекулі. З великого числа можливих ФАГ для аналітичної хімії особливо велике значення мають кислотні або протонодонорні групи, наприклад карбоксильна – COOH, сульфогрупа

– SO_3H і основні або протоніоакцепторні, наприклад, аміно $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, хромофорні, наприклад, азо $-\text{N}=\text{N}-$, і комплексоутворюючі групи. Досить часто органічний реагент включає як протоніодонорні групи, так і комплексоутворюючі. При цьому утворюється іонний та донорно-акцепторний зв'язки. Саме такі комплексоутворюючі реагенти мають особливо велике значення в аналітичній хімії. Їх можливість взаємодії з катіонами металів обумовлена присутністю в молекулі органічної сполуки гетероатомів (атомів-донорів електронних пар). Їх роль найчастіше виконують атоми двох перших періодів Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва – N, O, P і S; рідше As, Se і Te;

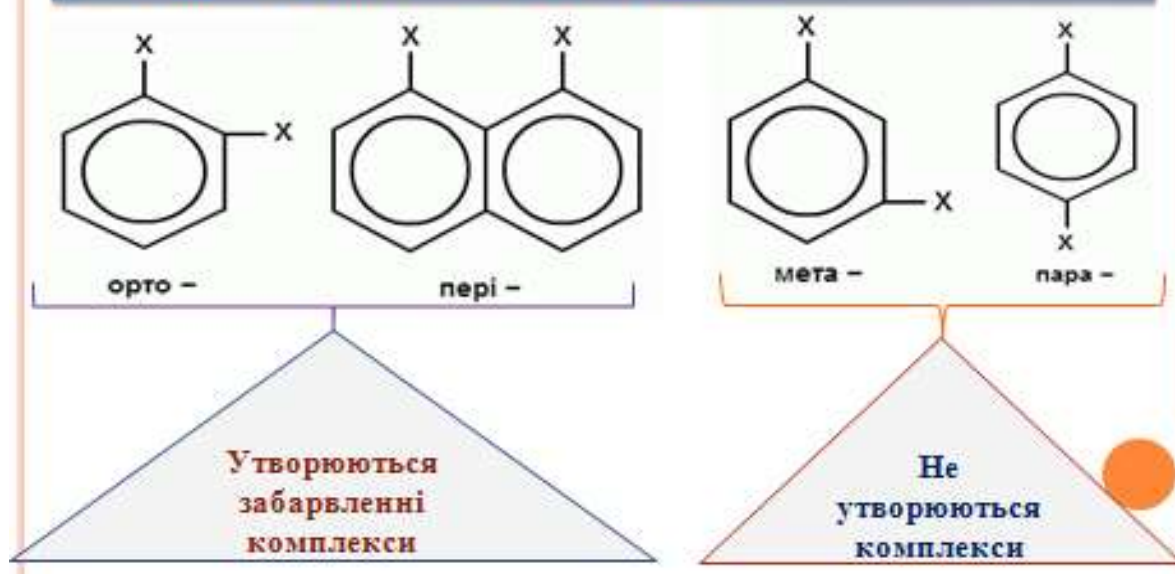
2) ФАГ повинна мати таку просторову конфігурацію і взаємне розташування донорних атомів (азоту, кисню, сірки, фосфору, миш'яку та ін.), щоб могла реалізуватися можливість утворення найбільш стійких п'яти- і шестичленних метало-циклів (за правилом Л. А. Чугаєва). Так, в ароматичних сполуках ФАГ повинні бути розташовані відносно один одного в орто- або пері-положеннях;

3) молекула органічного ліганду повинна мати, по-можливості, велику молекулярну масу – це знижує похибки визначення металів;

4) наявність ФАГ в органічній молекулі є необхідною, але не завжди достатньою умовою, що дозволяє використовувати дану органічну сполуку в якості аналітичного реагенту. Потрібна також у багатьох випадках присутність аналітико-активних груп (ААГ), які зазвичай не утворюють безпосередньо координаційні зв'язки з центральним атомом металу-комплексоутворювача, але підсилюють аналітичний ефект ФАГ. Вплив ААГ може бути обумовлено впливом на електронну будову ФАГ або стереохімічними утрудненнями, виникаючими при введенні об'ємних замісників в безпосередній близькості до ФАГ. Поєднання ФАГ, ААГ разом з центральним атомом металу, що визначають, дає «аналітичний вузол», який грає вирішальну роль у відповідній аналітичній реакції.

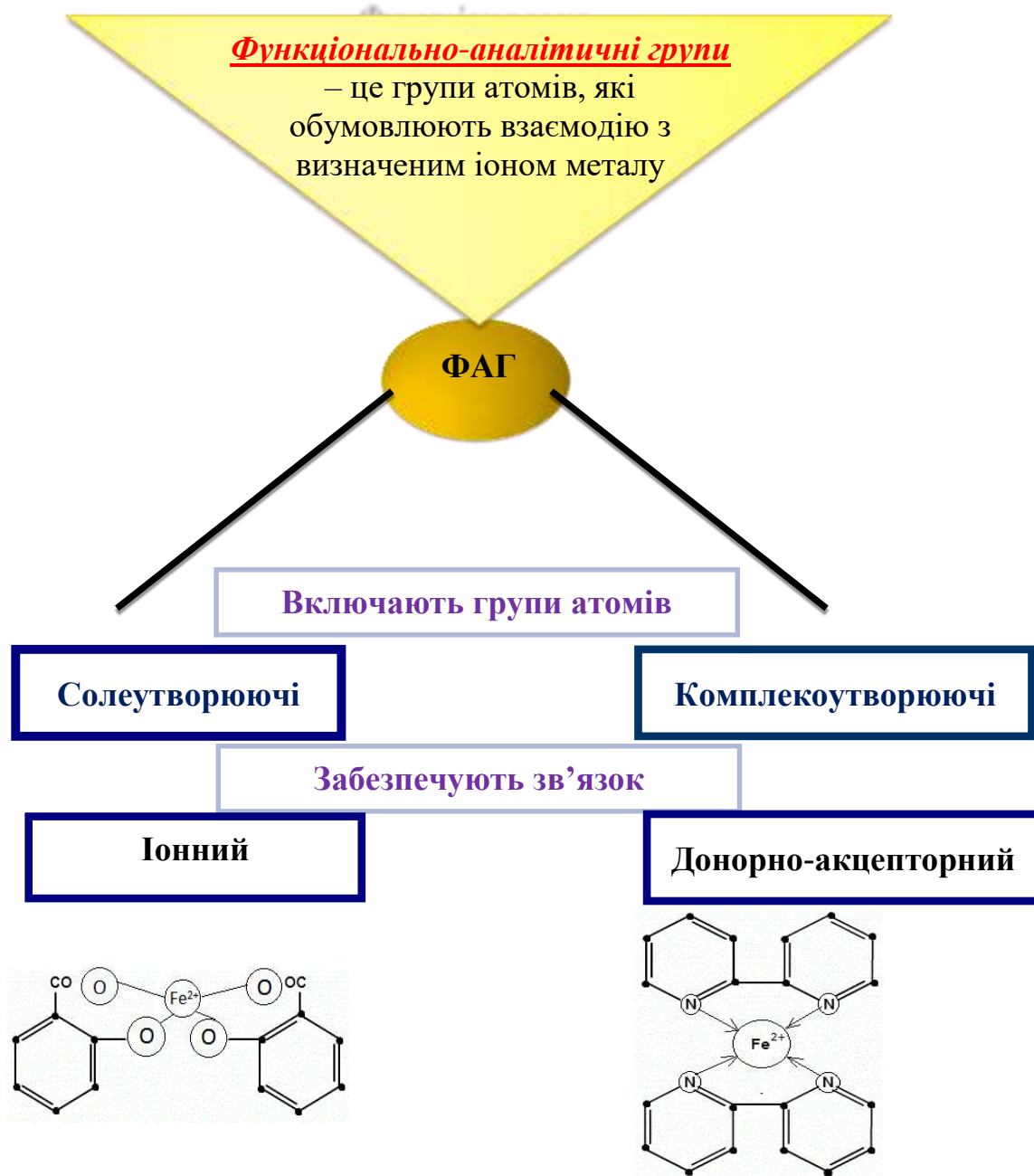
ФАУ повинні бути розташовані так, не було стеричних перепон до утворення зв'язків, але в той же час не виникло напруження при замиканні циклу. По правилу Чугасєва: найбільш стійкі і б членні комплекси.

Так в ароматичних сполуках повинні бути розташовані відносно один одного в орто - або пері - положеннях



Для вивчення механізму дії органічних реагентів отримують термодинамічні і кінетичні характеристики процесів, що призводять до певного аналітичного ефекту (утворення розчинної комплексної сполуки, осаду тощо), з'ясовують будову органічного реагенту і кінцевого продукту реакції за різних умов. При цьому використовують електрохімічні методи, спектрофотометрію, ЕПР, ЯМР, ІЧ спектроскопію і т. д. Питання про будову органічного реагенту і продуктів його взаємодій, зокрема, комплексних сполук – основа всіх теоретичних з'ясування, пов'язаних з поясненням аналітичних ефектів даного органічного реагенту і з можливістю прогнозування властивостей нових реагентів. Квантовохімічні методи дозволяють представити становище електронних енергетичних рівнів органічного реагенту та його сполук з речовинами, передбачити відносні інтенсивності смуг поглинання в спектрах, а також зробити висновки про будову і характер зв'язків у досліджуваних сполуках. Для розрахунків найбільш широко застосовують метод самоузгодженого поля Хартрі – Фока – Ругана (з використанням комп'ютерних програм).

Методи квантової хімії успішно застосовують при дослідженні реакційної здатності органічних реагентів.



2.2. Класифікація органічних реагентів

В літературі відображено кілька спроб систематизувати органічні реактиви за різними ознаками. Основні з них:

- систематизація, яку використовують в органічній хімії, тобто за їх будовою і за належністю до певного класу органічних сполук;
- за цільовим призначенням;

- за характером процесів, що відбуваються при взаємодії цих реагентів з неорганічними іонами, і за характером сполук, які при цьому утворюються (класифікація по Ф. Файглю та Л. М. Кульбергу). Класифікація органічних реагентів по Ф. Файглю та Л. М. Кульбергу дає можливість завбачити реакційну здатність реактиву і тому розглянемо її докладніше.

Таблиця 2

**Класифікація органічних реагентів
по Ф. Файглю та Л. М. Кульбергу**

Група	Характеристика групи		Приклади
1.	Реактиви, які утворюють прості солі (оксалати, тартрати).		Цинк–ураніл–ацетат, винна кислота, родизонат натрію
2.	Реактиви, які утворюють подвійні комплексні та внутрішньокмплесні сполуки		
	2.1.	З фенолами та оксикислотами (застосовуються для визначення ферум(III), титану, танталу, ніобію та ін.)	Пірогалол, саліцилова кислота, пірокатехін, винна кислота
	2.2.	З барвниками, які містять гідроксильні групи (застосовуються для визначення алюмінію, цирконію, торію, рідкоземельних елементів та ін.)	Алізарин, алюмініон, морин, похідні 2,3,7-триокси-6-флуорону, пірокатехіновий фіолетовий
	2.3.	З реактивами, які містять амінний нітроген (застосовуються для визначення меркурію, купруму, аргентуму, алюмінію, магнію, кальцію, феруму, кобальту, цинку, рідкоземельних елементів та ін.)	Дифенілкарбазид, оксихінолін, купферон, диметилглюксим, арсеназо, комплексони
	2.4.	З реактивами, які містять нітрозоз-і нітрогрупи	α -нітрозоз- β -нафтол, нітрозоз-Р-сіль, купферон
	2.5.	З реактивами, які містять тіонову і тіольну групи (застосовуються для визначення меркурію, купруму,	Дитизон, ксантегенати,

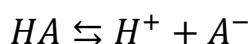
	кадмію, плюмбуму, цинку, молібдену, нікелю, кобальту, бісмуту, стібію, сурми, аргентуму та ін.)	тіосечовина, дитіокарбамати, тіоли
3.	Реактиви, які утворюють сполуки адсорбційного характеру (застосовуються для визначення магнію та ін.)	Магnezон, титановий жовтий
4.	Реактиви, які утворюють потрійні комплекси	
5.	Реактиви, які беруть участь в реакціях окиснення-відновлення (застосовуються для визначення хрому, мангану, кобальту та ін.)	Дифенілкарбазид, дифенілкарбазон, реактив Ільїнського, кармоазин
6.	Реактиви, які взаємодіють з аніонами, утворюючи нові органічні сполуки (застосовуються для визначення нітриту, нітрату)	α -нафтиламін і сульфанілова кислота, дисульфофенілова кислота
7.	Реактиви, які беруть участь у каталітичних реакціях з органічними реактивами	Виявлення Co(II) за каталітичним прискоренням реакції окиснення алізарину бромноватокислим натрієм.
8.	Органічні співосаджувачі	Повнота осадження талію досягається із солянокислого розчину за допомогою <i>n</i> -диметиламіноазобензолу і натрієвої солі метилоранжу
9.	Іоніти: катіоніти, аніоніти, амфоліти	

2.3. Визначення констант дисоціації органічних реагентів

Для вивчення кислотно-основних властивостей органічних реагентів, зокрема, для встановлення величин pK кислотно-основних рівноваг, як правило, використовують класичні методи – потенціометрію, кондуктометрію, спектрофотометрію. При їх

застосуванні необхідно оперувати рівноважними концентраціями певної кислотно-основної форми і відповідними екстенсивними характеристиками хімічної системи та опираючись на закон діючих мас, розраховувати константи.

Органічні барвники можна розглядати як слабкі багатоосновні кислоти, рівновагу в розчинах яких можна представити у вигляді узагальненої схеми:



Відповідні рівноваги описуються константами іонізації:

$$K_a = a_H \frac{a_A}{a_{AH}}. \quad (1.1)$$

Десятковий логарифм цієї константи, взятий з протилежним знаком, є показником константи іонізації (**pK**) і визначається за допомогою різних фізико-хімічних методів, основні з яких – потенціометрія та спектрофотометрія.

Потенціометричний метод визначення констант іонізації

Дуже простим і швидким методом визначення констант іонізації кислот та основ є потенціометричне титрування. В цьому випадку в якості індикаторного електрода використовують скляний електрод, електродом порівняння є каломельний. При потенціометричному вимірюванні рН розчинів речовин з точно відомою концентрацією титрують, додаючи по 1/10 порції титранту, вимірюючи при цьому значення рН.

Константа іонізації розраховується за формулою:

$$pK_a = pH + \lg \frac{[BH^+]}{[B]}. \quad (1.2)$$

Перевагою потенціометричного методу є дуже висока точність. Однак, потенціометричний метод не дає можливості визначити константи іонізації сильних електролітів. При використанні водневого електрода можна визначити pK_a до 13,5.

Спектрофотометричний метод визначення констант іонізації

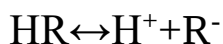
При поглинанні електромагнітних випромінювань УФ-, видимого і ІЧ-діапазонів не порушується цілісність поглинаючих сполук, тобто не відбувається розриву хімічного зв'язку. Це дозволяє використовувати метод абсорбційної спектроскопії для визначення складу сполук і вивчення рівноваг у розчинах.

Всі розрахунки кількісних характеристик рівноваг у розчинах спектрофотометричним методом засновані на одному загальному принципі – на сумісному вирішенні рівнянь двох законів: закону дії мас і загального закону поглинання електромагнітних випромінювань. Відмінності полягають тільки в шляхах математичної обробки експериментальних даних за варійованих умов, тобто при зміні яких-небудь чинників, що впливають на зрушення рівноваги в ту або іншу сторону (рН, концентрації реагуючих компонентів).

Велике число спектрофотометричних методів, використовуваних для вивчення рівноваг у розчинах, пояснюється тим, що зміни в спектрах поглинання досліджуваних систем відрізняються великою різноманітністю, оскільки на оптичну густину можуть впливати багато чинників. Тому для вивчення кожної нової системи слід підібрати єдино придатний для даного випадку метод математичної обробки експериментальних даних.

Розрахунок констант дисоціації

Якщо положення максимумів поглинання недисоційованої і дисоційованої форм органічного реагенту, що є слабкою кислотою, відрізняється, то, вивчаючи поглинання розчинів цього реагенту при різних значеннях рН, можна спектрофотометрично визначити константу його дисоціації. Нехай органічний реагент дисоціює як одноосновна кислота за рівнянням:



тоді:

$$K = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \quad (1.3)$$

K – константа дисоціації реагенту.

При збільшенні рН розчину зростає ступінь дисоціації реагенту, тобто концентрація його недисоційованої форми зменшується, а дисоційованої – збільшується.

Оптична густина розчину при довжині хвилі, відповідної максимуму поглинання недисоційованої форми, зменшуватиметься і досягне мінімуму, а дисоційованої – зростатиме і досягне максимуму в мить, коли реагент перейде повністю в іонізовану форму. Наприклад, максимум поглинання недисоційованої форми бензоілацетону знаходиться при λ 250 нм, а дисоційованої форми λ 320 нм. У міру збільшення рН поглинання розчинів при λ 250 нм зменшуватиметься, а при λ 320 нм зростатиме до тих пір, поки впаде до мінімуму і не досягне максимуму при $\text{pH} \approx 10$ відповідно в мить, коли реагент перейде повністю в дисоційовану форму. При подальшому зростанні рН оптична густина залишатиметься постійною (позначимо її A_R) за відсутності подальших стадій дисоціації, що викликають зміну в спектрі поглинання реагенту.

Аналогічно, при збільшенні кислотності розчинів настає такий момент ($\text{pH} \approx 6$), коли весь реагент перейде в недисоційовану форму і при подальшому збільшенні кислотності не буде змінюватися концентрація цієї форми реагенту; отже, з цієї миті оптична густина розчинів також залишатиметься постійною (позначимо її A_{HR}). Всі інші розчини з проміжними значеннями рН міститимуть в рівновазі суміш дисоційованої і недисоційованої форм реагенту і матимуть проміжні значення оптичної густини (A_{cm}).

Якщо концентрація реагенту, іонна сила і температура розчинів постійні, то всі криві перетнуться в одній так званій ізобестичній точці. При довжині хвилі, відповідній цій точці, обидві форми реагенту (недисоційована і дисоційована) мають однакове поглинання, а розчини однієї і тієї ж концентрації незалежно від рН – постійне поглинання. Тому для визначення загальної концентрації органічних реагентів слід використовувати саме цю довжину хвилі.

Розглянемо декілька методів обчислення констант дисоціації органічних реагентів, використовуваних в методі спектрофотометрії. У

всіх методах є ряд загальних положень. Поглинання розчину реагенту, що містить недисоційовану і дисоційовану форми, при певній довжині хвилі λ рівне (у рівняннях опущені заряди частинок):

$$A_i^\lambda = \varepsilon_{HR}^\lambda l c (1 - x) + \varepsilon_R^\lambda l c x \quad (1.4)$$

де A_{cm} – оптична густина розчину, що містить суміш R і HR; c – загальна концентрація реагенту (у всіх дослідах зберігається постійною); ε_{HR}^λ і ε_R^λ – молярні коефіцієнти поглинання недисоційованої і дисоційованої форм реагенту при довжині хвилі λ ; l – товщина поглинаючого шару розчину; $x = [R]$ – частка дисоційованої форми; $(1 - x) = [HR]$ – частка недисоційованої форми.

1. Розрахунковий метод

Підставивши у вираз константи дисоціації величини c , x і $(1 - x)$, отримаємо:

$$[H] c x = K c (1 - x) \quad (1.5)$$

Вирішуючи це рівняння відносно x , знаходимо:

$$x = \frac{K}{[H] + K} \quad (1.6)$$

Комбінуючи (1.5) та (1.6), отримаємо:

$$A_{cm}^\lambda = \varepsilon_{HR}^\lambda l c \left(\frac{[H]}{[H] + K} \right) + \varepsilon_R^\lambda l c \left(\frac{K}{[H] + K} \right) \quad (1.7)$$

де $\varepsilon_{HR}^\lambda l c = A_{HR}^\lambda$ і $\varepsilon_R^\lambda l c = A_R^\lambda$ – оптична густина розчину реагенту в недисоційованій і дисоційованій формах при довжині хвилі λ концентрації c і товщині поглинаючого шару l . Вирішуючи рівняння (1.7) відносно K , отримаємо:

$$K = \frac{A_{cm}^\lambda - A_{HR}^\lambda}{A_R^\lambda - A_{cm}^\lambda} [H] \quad (1.8)$$

Отже, для обчислення константи дисоціації реагенту даним методом необхідно визначити A_{HR}^λ , A_R^λ и A_{cm}^λ хоч би при одному значенні рН.

Щоб визначити константу дисоціації дослідним шляхом, готують ряд розчинів, зберігаючи постійною концентрацію реагенту і міняючи значення рН в широких межах. Знімають спектри поглинання

всіх приготованих розчинів, використовуючи кювету з постійною товщиною шару. На підставі отриманих спектрів вибирають область довжин хвиль, в якій спостерігаються найбільші відмінності у величинах A^λ . При вибраній λ визначають значення A_{HR}^λ і A_{R}^λ . При цій же довжині хвилі вимірюють $A_{см}$ розчину, що має значення рН проміжне між тими, які відповідають A_{HR}^λ і A_{R}^λ . Знайдені значення оптичної густини підставляють у формулу (1.8) і обчислюють K . Величину K обчислюють по декількох значеннях і $A_{см}$ і $[H^+]$ і обробляють результати статистично.

2. Графічний метод

Константа дисоціації органічного реагенту, що функціонує як кислота, може бути знайдена графічно на підставі вивчення залежності оптичної густини (зміненої при тій довжині хвилі, при якій відбувається найбільша зміна оптичній густини при дисоціації реагенту) від рН розчинів. На кривій цієї залежності є ділянка крутого підйому. Він обмежений двома горизонтальними прямими з постійними значеннями A . В області низьких значень рН горизонтальна ділянка відповідає інтервалу, в якому не відбувається дисоціації реагенту, а в області високих значень рН – інтервалу, в якому реагент існує практично в повністю дисоційованій формі.

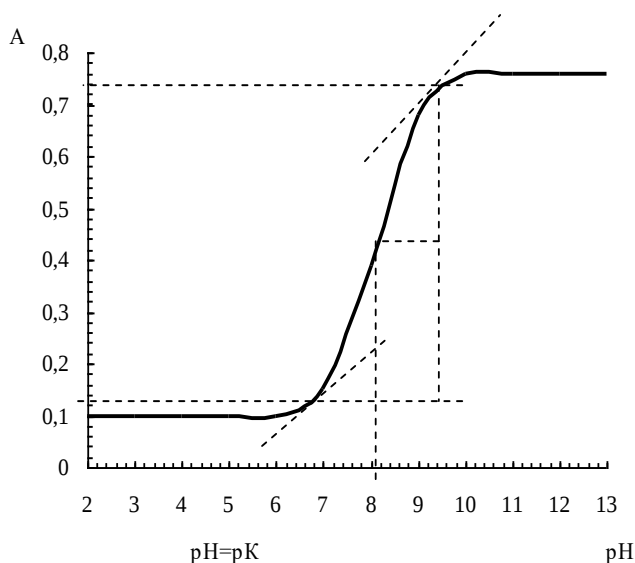


Рис. 6. Залежність оптичної густини (A) бензоілацетону від кислотності середовища (рН).

Перпендикуляр, опущений з точки, відповідної 50 % дисоціації реагенту (середина ділянки крутого підйому), на вісь абсцис, дає значення зворотного логарифма константи дисоціації реагенту.

Якщо

$$A_{cm}^{\lambda} = \frac{A_R^{\lambda} + A_{HR}^{\lambda}}{2} \quad (1.9)$$

то підставивши (22) в рівняння (21), отримаємо:

$$\lg K = \lg [H] \text{ та } -\lg K = pH \quad (1.10)$$

Цей метод застосовується і для багатоосновних кислот при достатньо великій відмінності в значеннях констант дисоціації. При цьому необхідно, щоб різні форми дисоціації кислоти максимально поглинали при різних довжинах хвиль або величини ϵ цих форм при одній і тій же довжині хвилі помітно відрізнялися.

3. Метод Комаря

Метод Комаря є універсальним. На відміну від інших методів його можна застосовувати і в тих випадках, коли практично не можна отримати точні дані при поглинанні кислоти та сольової форм реагенту через накладання їх спектрів поглинання. Метод не потребує попереднього знання величин молярних коефіцієнтів світлопоглинання (або відповідних їм значень оптичної густини) кислотної або сольової форм реактиву в області їх максимального світлопоглинання.

Готують декілька розчинів з постійною концентрацією реактиву C_R та різними значеннями рН і вимірюють їх оптичні густини при вибраній довжині хвилі. Якщо передбачається, що реагент дисоціює як одноосновна кислота, то в серії розчинів, в яких початкова концентрація реагенту c однакова, а концентрація водневих іонів міняється у всіх дослідах, для досліду i :

$$[H] = h_i, [R] = x_i, [HR] = c - x_i \quad (1.11)$$

Тоді за законом дії мас у момент рівноваги:

$$K = \frac{h_i x_i}{c - x_i} \quad (1.12)$$

Якщо ε_{HR} – молярний коефіцієнт поглинання HR; ε_R – молярний коефіцієнт поглинання R, то згідно з рівнянням (1.4):

$$A_i^\lambda = [(c - x_i) \cdot \varepsilon_{HR}^\lambda + x_i \cdot \varepsilon_R^\lambda] \quad (1.13)$$

Звідки:

$$x_i = \frac{\varepsilon_{HR}^\lambda c_i - A_i^\lambda}{l(\varepsilon_{HR}^\lambda - \varepsilon_R^\lambda)} \quad (1.14)$$

Підставляючи вираз (1.12) в (1.14), отримаємо для дослідів i :

$$A_i^\lambda K - K \varepsilon_R^\lambda c l = h_i \varepsilon_{HR}^\lambda c l - h_i A_i^\lambda \quad (1.15)$$

рівняння з трьома невідомими K , ε_{HR}^λ і ε_R^λ . В результаті дослідів аналогічно отримаємо:

$$A_k^\lambda K - K \varepsilon_R^\lambda c l = h_k \varepsilon_{HR}^\lambda c l - h_k A_k^\lambda \quad (1.16)$$

Віднімаючи рівняння (1.16) з (1.15), маємо:

$$(A_i^\lambda - A_k^\lambda) K = \varepsilon_{HR}^\lambda c l (h_i - h_k) - (A_i^\lambda h_i - A_k^\lambda h_k) \quad (1.17)$$

Рівняння (1.17) містить вже тільки дві невідомі величини: ε_{HR}^λ і K . Комбінуючи дослід i з яким-небудь дослідом n , отримаємо рівняння з тими ж невідомими ε_{HR}^λ і K :

$$(A_i^\lambda - A_n^\lambda) K = \varepsilon_{HR}^\lambda c l (h_i - h_n) - (A_i^\lambda h_i - A_n^\lambda h_n) \quad (1.18)$$

Вирішуючи два лінійні рівняння (1.17) і (1.18) з двома невідомими, отримаємо:

$$\varepsilon_{HR}^\lambda = \frac{1}{c l} \cdot \frac{(A_i^\lambda - A_k^\lambda)(A_i^\lambda h_i - A_n^\lambda h_n) - (A_i^\lambda - A_n^\lambda)(A_i^\lambda h_i - A_k^\lambda h_k)}{(A_i^\lambda - A_k^\lambda)(h_i - h_n) - (A_i^\lambda - A_n^\lambda)(h_i - h_k)} \quad (1.19)$$

$$K = \frac{(h_i - h_k)(A_i^\lambda h_i - A_n^\lambda h_n) - (h_i - h_k)(A_i^\lambda h_i - A_k^\lambda h_k)}{(A_i^\lambda - A_k^\lambda)(h_i - h_n) - (A_i^\lambda - A_n^\lambda)(h_i - h_k)} \quad (1.20)$$

Обчислені значення ε_{HR}^λ і K можна підставити в рівняння (1.15) і отримати з нього ε_R^λ .

Якщо можна знайти таку ділянку спектру, в якому поглинає тільки одна з форм (дисоційована або недисоційована), то розрахунки спрощуються. Хай при даній довжині хвилі поглинає тільки R, тоді $\varepsilon_{HR}^\lambda = 0$,

$$A_i^\lambda = \frac{x_i}{\varepsilon_R^\lambda} \quad \text{і} \quad x_i = \frac{A_i^\lambda}{l \varepsilon_R^\lambda} \quad (1.21)$$

Враховуючи вираз (1.16), отримаємо:

$$h_i A_i^\lambda = K(\varepsilon_R^\lambda cl - A_i^\lambda) \quad (1.22)$$

Аналогічний вираз отримаємо для досліджу k ; вирішуючи два лінійні рівняння для досліджу i і k з двома невідомими, отримаємо:

$$K = \frac{A_i^\lambda h_i - A_k^\lambda h_k}{A_k^\lambda - A_i^\lambda} \quad (1.23)$$

$$\varepsilon_R^\lambda = \frac{1}{cl} \cdot \frac{A_i^\lambda A_k^\lambda (h_i - h_k)}{A_i^\lambda h_i - A_k^\lambda h_k} \quad (1.24)$$

Використовуючи дані вимірювань оптичної густини серії розчинів з різними значеннями рН, отримують ряд значень $K_{\text{дис}}$, які потім обробляють статистично. Ретельне виконання спектрофотометричних визначень дає результати високої точності. Визначення константи іонізації за допомогою спектрофотометричного метода в ультрафіолетовій або видимій області спектра займає більше часу, чим визначення pK_a потенціометричним методом. Проте, при вимірюванні оптичної густини дуже важливо вірно обрати довжину хвилі. Зазвичай вони відповідають максимумам світлопоглинання різними формами реагентів. Ситуація ускладнюється при невеликій відмінності у положенні максимумів і тим більш при наявності таутомерних рівноваг, що накладаються на рівновагу дисоціації. Метод Комаря можна використовувати також для спектрофотометричного визначення рН розчину. Знаючи величини K_{HR} , ε_R та початкову концентрацію реактиву C_R по виміряній величині A , можна розрахувати рівноважну концентрацію H^+ .

Спектрофотометричне визначення констант дисоціації двоосновних кислот представляє собою більш складну задачу.

Приклад 1

Розрахувати удавану константу дисоціації фотометричного реагенту HR та молярний коефіцієнт світлопоглинання його сольової форми в умовах, коли молекулярна форма HR світла не поглинає. Концентрація реактиву $C = 2,00 \cdot 10^{-3}$ М. Значення оптичної густини

розчинів, виміряні в кюветі з товщиною шару 1 см, при рН 7,32 та 7,75 дорівнюють відповідно 0,785 та 0,996.

Розв'язання

$$K_{\ddot{A}} = \frac{A_i h_i - A_k h_k}{A_k - A_i} = \frac{0,785 \cdot 4,78 \cdot 10^{-8} - 0,996 \cdot 1,78 \cdot 10^{-8}}{0,996 - 0,785} = 9,38 \cdot 10^{-8}$$

$$\varepsilon_{R-} = \frac{1}{Cl} \frac{A_i A_k (h_i - h_k)}{A_i h_i - A_k h_k} = \frac{0,785 \cdot 0,996 (4,78 \cdot 10^{-8} - 1,78 \cdot 10^{-8})}{2 \cdot 10^{-4} (0,785 \cdot 4,78 \cdot 10^{-8} - 0,996 \cdot 1,78 \cdot 10^{-8})} = 5,86 \cdot 10^3$$

Приклад 2

Розрахувати удавану константу дисоціації фотометричного реагенту HR по наступним даним. Оптична густина розчину реагенту при рН 7,33 дорівнює 0,442. Оптичні густини тих же розчинів, коли реагент знаходиться повністю в сольовій та кислотній формах, дорівнює відповідно 0,705 та 0,017.

Розв'язання

$$K_{\ddot{A}} = \frac{A - A_{HR}}{A_R - A} [H^+] = \frac{0,442 - 0,017}{0,705 - 0,442} \cdot 4,67 \cdot 10^{-8} = 7,55 \cdot 10^{-8}$$

Кольорометричний метод визначення констант іонізації

Кольорометрія – це науковий напрямок про способи кількісного описання кольору. Метод кольорометрії (МК), який полягає в розрахунку кольорометричних характеристик (КХ) аналізованого об'єкту на основі наявних спектральних параметрів, дозволяє як розрізнити спектрально близькі речовини, так і отримати додаткові відомості про них. Для кількісної оцінки інтенсивності випромінювання створювалися і удосконалювалися кольоровимірювальні системи.

Для визначення однієї з основних характеристик барвника – константи іонізації (рК) його ФАГ, використовують варіант СФМ – кольорометрію. При вивченні кислотно-основних властивостей органічних реагентів і встановленні відповідних величин рК

перспективним є метод колориметрії, без залучення даних про вихідні концентрації досліджуваних речовин у розчині та рівноважних концентрацій їх форм. Суть методу колориметрії полягає у використанні координат кольору рівноконтрастної системи CIE Lab, які несуть інформацію про інтегральний розподіл світлопоглинання хімічної системи в широкому діапазоні довжин хвиль при різній кислотності та природі середовища. Основні колориметричні функції представлені в таблиці 3.

Врахування різних складових частин кольору дозволяє простежити тонкі відмінності близьких форм органічних барвників, обов'язковими складовими яких є електронегативні атоми органічного радикалу та електропозитивні атоми гідрогену і дослідити кислотно-основні рівноваги та встановити значення їх рК.

Серед колориметричних функцій, найбільшу інформацію про колірні розходження забарвлених розчинів дає величина жовтизни (G) і насиченість (S, SCD – питома відмінність кольору). Відомо, що для абсолютно білого тіла $G = 0$, для жовтих і червоних – $G > 0$; синіх і зелених – $G < 0$, а точки зламу на кривій залежності величини G від рН відповідають величинам рК його ФАГ.

Таблиця 3

Аналітичні параметри для реєстрації змін кольору

№	Колориметрична функція*	Назва колориметричної функції
1.	$\Delta L = L_0 - L$	Кольорова різниця по світлоті
2.	$\Delta S = S - S_0$	Кольорова різниця по насиченості
3.	$\Delta E = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2}$	Різновідтінковість
4.	$\Delta T = (\Delta E^2 - \Delta L^2 - \Delta S^2)^{1/2}$	Колірна різниця по кольоровому тону
5.	$W = 100 - \Delta E$	Показник білизні
6.	$M = x \times X + y \times Y + z \times Z$	Кольорове рівняння з використанням трьохкольорових коефіцієнтів
7.	$\Delta a = a - a_0$	Колірна координата

№	Кольорометрична функція*	Назва кольорометричної функції
8.	$\Delta b = b - b_0$	Колірна координата

*L, a, b, S, L₀, a₀, b₀, S₀ – координати кольору досліджуваного зразка та еталону відповідно

Існують два основні способи вимірювання кольору, що розрізняються методикою розрахунку: за спектральним складом випромінювання (поглинання) або за числом окремих кольорів у суміші, що дає колір.

Згідно з цією класифікацією, всі **кольоровимірювальні прилади і методики розрахунку координат кольору можна розділити залежно від вимірюваної величини на два типи:**

1. Координати кольору розраховують по відомому спектральному складу випромінювання (поглинання) аналізованої сполуки (вважається найбільш точним).
2. На підставі вимірюваної загальної функції складання кольорів відразу отримують координати кольору досліджуваного компоненту.

Основні характеристики методу кольориметрії і зв'язок між ними

Основними інформативними параметрами об'єктів оптичного контролю в аналітичній хімії є амплітудні характеристики, такі як оптична густина (A) тощо. Для визначення кольору необхідні 3 незалежно виміряні параметри, 2 з яких характеризують колір, 3-ій – інтенсивність. Математичний опис кольору базується на тому, що будь-який колір можна представити у вигляді суміші певних кількостей трьох лінійно незалежних кольорів. В якості основних кольорів використовують червоний (R), зелений (G) і синій (B), тобто три монохроматичні випромінювання. Для кольорів, що входять в обхват системи RGB, функції складання мають позитивні значення. Якщо колір виходить за межі цього обхвату, то функції складання приймають негативні значення. У зв'язку з цим Міжнародна комісія з освітлення запропонувала не ортогональну трьохкольорову систему

XYZ, що описує спектральні властивості аналізованого об'єкту у вигляді тривимірних векторних координат і дозволяє подолати вказаний недолік. Основу запропонованої **системи координат XYZ** складають наступні умови:

1. Для реальних кольорів координати XYZ мають тільки позитивні значення;
2. Координата Y визначає яскравість кольору;
3. Координати колірності білого енергетичного випромінювання знаходяться в центрі тяжкості трикутника, лежачого на одиничній площині.

Координати кольоровості просторі XYZ матимуть вигляд:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}, \quad x + y + z = 1.$$

Крім координат X, Y, Z часто використовують такі характеристики, як колірний тон (T) і чистота кольору (P), які визначають кольоровість випромінювання. Реальний колір може бути отриманий змішенням білого і монохроматичного випромінювань. Чистота кольору показує, співвідношення монохроматичного і білого кольорів. Слід зазначити, що використання колірного графіка в системі XYZ зв'язано з деякими труднощами. Так, окрема відстань між двома точками на діаграмі не співвідноситься з візуальним сприйняттям людини, оскільки вона є нерівномірною.

Розглянуті вище системи дозволяють проводити певну кількісну оцінку кольору, проте оцінити різницю між двома кольорами не можна, оскільки відстань між точками в даному просторі не відповідає відмінності, яка відчувається оком. Було запропоновано систему CIELAB, відстань між двома точками в трикоординатному кольоровому просторі LAB характеризує повне колірне розрізнення (ΔE), яку обчислюють за формулою:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2} \quad (1.25)$$

Колірний тон (T) і насиченість кольору (S) визначаються наступними співвідношеннями:

$$S = A^2 + B^2 \quad (1.26)$$

$$T = \arctg \frac{A}{B} \quad (1.27)$$

Індекс жовтизни, який описує зміну кольору від білого до жовтого і розраховується за формулою:

$$Y_1 = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y} \quad (1.28)$$

Колірний простір CIELAB найприйнятніше використовувати для розрахунків, оскільки рівні відстані між точками, що відповідають різним кольорам, в будь-яких частинах цієї системи координат співвідносяться із зоровим сприйняттям. Використовуючи координати кольору рівноконтрастної системи CIELAB, можна отримати інформацію про інтегральний розподіл світлопоглинання досліджуваної системи в широкому діапазоні довжини хвиль (380-720 нм). Це дозволяє уникнути погрішності, пов'язаної з невірним вибором вимірюваних ділянок спектру поглинання реагенту. Існує два способи визначення констант дисоціації реагентів рК, за допомогою кольориметрії.

1. Графічний

Використовують диференційні залежності насиченості кольору реагенту від кислотності середовища:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH},$$

де параметр SCD (*specific color discrimination – питома відмінність кольору*) – характеризує зміну насиченості кольору при зміні рН.

Будують графік залежності SCD від рН та за ним знаходять значення рК, за умови, що $pK \approx pH$.

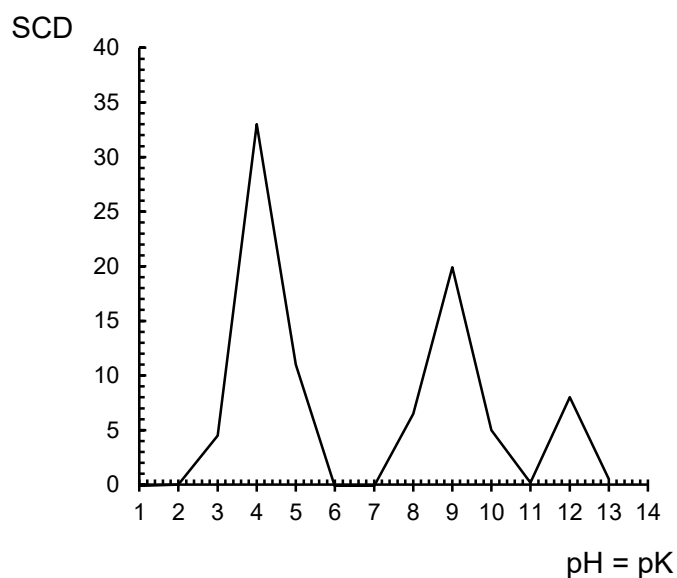


Рис. 7. Зміна величини SCD бромпірогалолового червоного від рН середовища

2. Розрахунковий

Значення рК розраховують за формулою:

$$pK = pH_1 + \frac{(pH_2 - pH_1)(\Delta S'_1 - \Delta S_1)}{(\Delta S_2 - \Delta S'_2) + (\Delta S'_1 - \Delta S_1)}, \quad (1.39)$$

де pH_1 та pH_2 – значення рН поблизу припущеного значення рК;

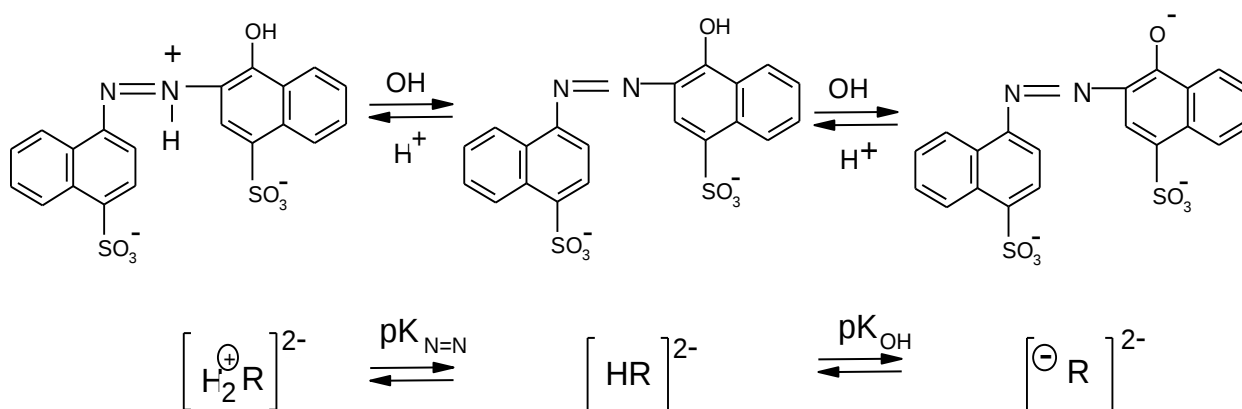
$\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S'_1, \Delta S'_2$ – зміна величини насиченості кольору в залежності від того, чи зміщується рівновага із лужного середовища в кисле або з кислого у лужне відповідно.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Визначення кислотно-основних властивостей кармоазину за допомогою кольориметричних функцій (за розробками кафедри)

Мета роботи: ознайомитись з методом кольориметрії; визначити константи дисоціації кармоазину (КАН) у водному розчині при зміні рН.

Основна світлопоглинаюча частка КАН може бути представлена у вигляді $[HR]^{2-}$, з урахуванням негативних зарядів двох сульфогруп, які відповідають тільки за розчинність і не беруть участь у внутрішньомолекулярних перегрупуваннях, що супроводжуються зміною хромофорних властивостей молекули КАН.



Реактиви та обладнання:

1. Водний розчин кармоазину (КАН), $C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Готують розчиненням 0,458 г сухого кармоазину (ч. д. а., Н-форма) в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл.
2. Водні розчини сірчаної кислоти та лугу ($C \approx 0,1 \div 1$ М). Готують шляхом розбавлення $H_2SO_{4(конц)}$ і розчинення $NaOH_{(сухого)}$.
3. Прилади та обладнання: іонімір універсальний ЕВ-74 (з використанням скляного й хлорид-срібного електродів); спектрофотометр СФ-56.

Формули для розрахунків:

$$G = 100(1,28X - 1,06Z)/Y, \quad \text{де } X, Y, Z - \text{координати кольору};$$
$$SCD = \Delta S / \Delta pH,$$

Виконання роботи

У ряд колб на 50 мл вносять по 2 мл розчину КАН, з вихідною концентрацією розчину $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в кожній з яких встановлюють певне значення кислотності середовища в діапазоні від 0 до 13 ($\Delta \text{pH} = 1$) і доводять до постійного об'єму в мірних колбах (50 мл) дистильованою водою з відповідним значенням кислотності середовища. Світлопоглинання і кольорометричні функції отриманих розчинів барвника, при товщині поглинаючого шару $l = 1$ см, реєструють в інтервалі довжин хвиль $400 \div 650$ нм.

Отримані результати записують в таблицю.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
A														
$\lambda_{\text{макс}}$														
X														
Y														
Z														
Розраховують														
SCD														
G														

Будують графічні залежності $\text{SCD} = f(\text{pH})$ і $G = f(\text{pH})$, за результатами яких встановлюють константи іонізації (pK) ФАГ КАН.

	pK _{N=N}	pK _{O-H}
pK		

2.4. Використання органічних реагентів в аналітичній хімії

Органічні речовини в аналітичній лабораторії використовуються як:

1) розчинники (наприклад: етиловий спирт, гас, ацетон, бензол);

2) органічні реагенти в якісному аналізі;

3) осаджувачі в гравіметричному аналізі при визначенні неорганічних і органічних речовин. Наприклад, диметилгліоксим осаджує Fe^{2+} і Ni^{2+} ; 8-гідроксихинолін – Al^{3+} , тетрафенілборат натрію – K^+ і NH_4^+ .

Отримані осади практично не містять адсорбованих, оклюдованих або інших домішок, легко фільтруються і промиваються. Після висушування багато з них можуть служити гравіметричної формою з хорошим чинником перерахунку. Завдяки вибірковості і обмеженій розчинності багатьох осадів в органічних розчинниках органічні осаджувачі часто використовують для розділення (відділення) елементів;

4) співосаджувачі для виділення елементів з розбавлених розчинів. Наприклад, у вигляді комплексу з арсеназо I Al^{3+} співосаджується з осадом, утвореним арсеназо I і кристалічним фіолетовим. Кращими осаджувачами (співосаджувачами) є органічні реагенти, що містять гідрофобні замістники;

5) первинні стандартні розчини в титриметрії. Легко одержувані в чистому вигляді і стійкі органічні реагенти, з яких можна приготувати розчини точно відомої концентрації (або швидко встановити останню простими методами), застосовують в якості первинних стандартів. Прикладами таких реагентів можуть служити щавлева, фталева, бурштинова, 4-нітробензойна кислоти, дифенілгуанідин;

6) титранти. Наприклад, розчини аскорбінової кислоти (у аскорбінометрії) застосовують для титрування окиснювачів – Fe(III) , Hg(II) , I_2 , Br_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а також нітро-, нітросо-, азо і іміногрупи в органічних сполуках. Гідрохінон служить титрантом для визначення окиснювачів – Au(III) , Ce(IV) . Реагент Фішера (розчин I_2 і SO_2 в суміші

піридину і метанолу) широко застосовують для визначення води. Найбільш часто в якості титрантів використовують комплекси, особливо динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти;

7) індикатори. Для встановлення кінцевої точки титрування часто служать індикатори, більшість яких представляють собою органічні сполуки;

8) екстрагенти. Екстракцією можна виділяти елементи з дуже розбавлених розчинів. Для цього елемент переводять у гідрофобну сполуку, наприклад, за допомогою органічних реагентів. У деяких випадках "активний" екстрагент сам утворює екстрагуючу сполуку і сам сольватує її. В інших випадках екстрагент тільки розчиняє екстрагуючу сполуку, для утворення якого необхідно додати реагент (купферон, 8-гідроксихінолін). Екстрагентами може бути ізоамілацетат, метилетилкетон, циклогексанон, трибутилфосфат, ди-2-етилгексилфосфорна кислота та ін.;

9) фотометричні реагенти. Більшість фотометричних методів ґрунтується на утворенні забарвлених комплексних сполук органічних реагентів з елементами, зазвичай катіонами металів. При цьому незабарвлені реагенти (наприклад, 2,2'-дипіридил, сульфосаліцилова кислота для Fe) більш вибагливі, але менш чутливі, ніж забарвлені. Прикладами забарвлених реагентів для фотометричного аналізу можуть служити арсеназо III, пірокатехіновий фіолетовий, ксиленоловий оранжевий, фосфоназо широко застосовуються для визначення Al, Th, суми РЗЕ та ін.;

10) Деякі органічні речовини служать **компонентами буферних розчинів**, наприклад, бензойна, винна, амінооцтова, лимонна та фталева кислоти, сечовина, уротропін;

11) Багато реагентів, здатних утворювати комплексні сполуки з катіонами металів, застосовують **як маскуючі агенти**. До них відносяться комплекси, винну, лимонну, сульфосаліцилову, аскорбінову кислоти;

12) Желатин, полівиніловий спирт служать **стабілізаторами** різних суспензій. Іноді використовують окисно-відновні властивості

органічних реагентів. Наприклад, тіомочевиною відновлюють Mo(VI) і Fe(III) у деяких методах їх визначення, фeroценон – Re(VII), Mo(VI), V(V), Ce(IV) та інші елементи при їх фотометричному, титриметричному або амперометричному визначенні.



2.4.1. Застосування органічних реагентів в якісному аналізі

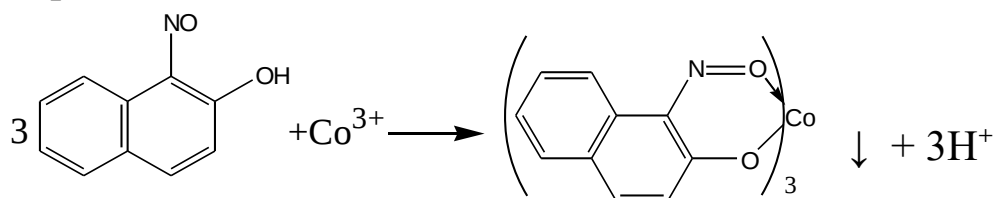
Органічні реагенти в якісному аналізі – це органічні сполуки різних класів, які використовуються для якісного виявлення або ідентифікації хімічних елементів, функціональних груп і речовин, а також для розділення, концентрування, маскування та інших допоміжних операцій, що передують або супроводжують визначення речовин.

З найдавніших часів для виявлення деяких речовин (наприклад, срібла, заліза) застосовували природні речовини (оцет, відвар чорнильних горішків, винний камінь, камфору, яєчний жовток, дубову кору, хміль та ін.) На початку 19 ст. В. М. Севергін опублікував праці з аналітичної хімії, де в якості органічних реагентів описав лакмусову тинктуру, фіалковий сироп і ін.

З кінця 19 ст. почали застосовувати синтетичні органічні реагенти – морин, флуоресцеїн, α -нітрозо- β -нафтол, ксантогенати, формальдоксим, 2,2'-дипіридил, 1,10-фенантролін, сульфанілову кислоту (п-амінобензолсульфо кислоту) і α -нафтиламін. Розчин останніх двох реагентів у розведеній CH_3COOH називається реактивом Грісса та до цих пір використовується для визначення та виявлення іонів NO_2^- , з яким він утворює азобарвник червоного кольору.

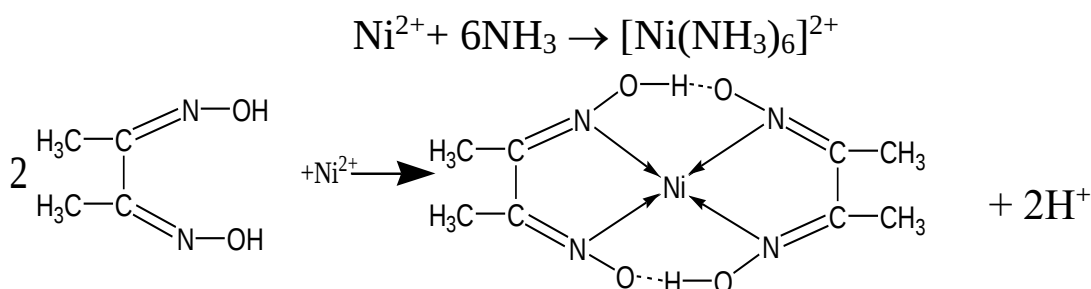
З ім'ям Л. А. Чугаєва пов'язують становлення в 20 ст. нового наукового напрямку – цілеспрямованого синтезу та застосування органічних реагентів в аналітичній хімії. Запропонований вченим в 1905 реагент – диметилглюксим широко застосовують для визначення нікелю. Незабаром були синтезовані і введені в аналітичну практику багато інших реагентів: дифенілкарбазид, купферон, дитизон. Число запропонованих органічних реагентів для якісного аналізу безупинно зростає і досягло кількох тисяч. Деякі реакції представлені нижче:

– *Реакція іонів Co^{2+} з α -нітрозо- β -нафтолом.* α -нітрозо- β -нафтол (реагент Ільїнського, 1884 р.) утворює із іонами Co^{2+} червоно-бурий осад внутрішньокмплесної солі, нерозчинної в азотній і хлороводневій кислотах:



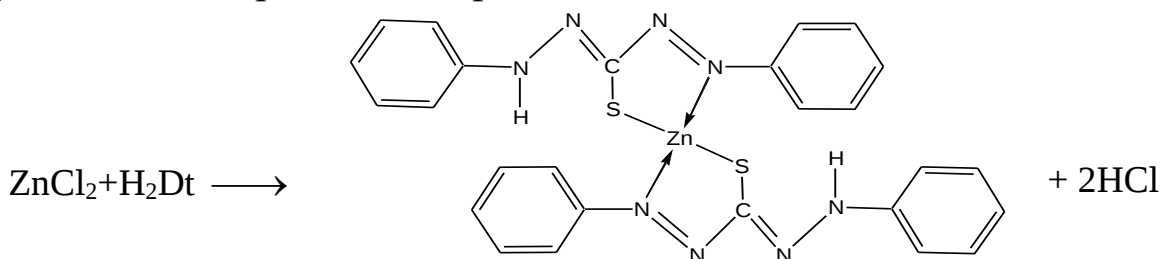
При реакції двовалентний кобальт окислюється до тривалентного частково киснем повітря, частково – за рахунок нітрозогрупи реактиву. Тривалентний кобальт, що утворюється, заміщує протон у гідроксильних (фенольних) групах трьох молекул реактиву й координаційно зв'язується з нітрозогрупами. Осад об'ємистий, забарвлений в інтенсивно червоний колір (іноді – червоно-бурий). Реакції заважає присутність іону тривалентного заліза, що утворює із реактивом бурувато-чорний осад.

– Реакція іонів Ni^{2+} з диметилгліоксимом. Диметилгліоксим (реактив Чугаєва, 1905 р.) утворює із Ni^{2+} в аміачному середовищі характерний червоний осад внутрішньокомплексної солі:

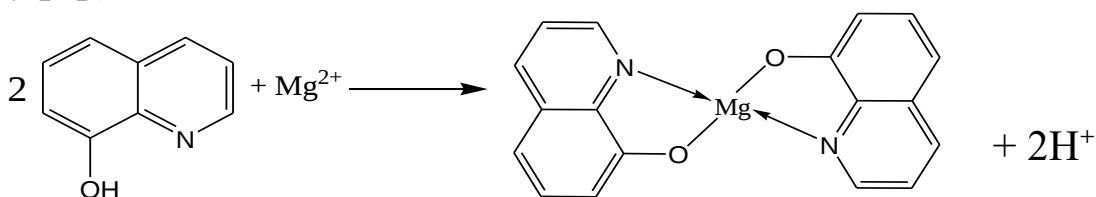


Повне осадження відбувається при рН 5-10. Реакції заважає іон Fe^{2+} , що утворює з диметилгліоксимом розчинний комплекс, забарвлений у червоний колір. Повинні бути відсутні також катіони, що утворюють із NH_3 забарвлені осад гідроксидів.

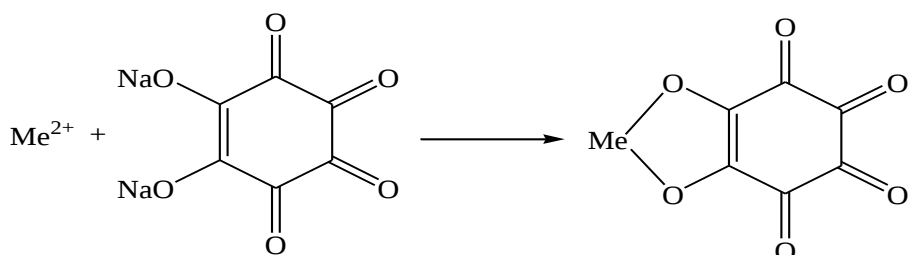
- Реакція іонів Zn^{2+} з дитизоном. Дитизон (дифенілтіокарбазон) з катіонами Zn^{2+} утворює внутрішньокомплексну сіль, що забарвлює в лужному середовищі як шар органічного розчинника, так і водний шар у малиново-червоний колір:



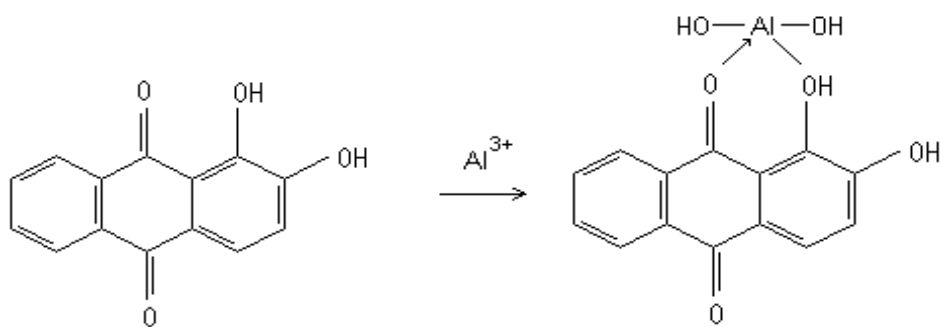
– Реакція іонів Mg^{2+} і Al^{3+} з 8-оксихиноліном. 8-оксихинолін з іонами алюмінію й магнію утворює комплексні малорозчинні сполуки жовто-зеленого кольору. Оксихинолят магнію утворюється при рН 8-10 (амоніачний буфер), оксихинолят алюмінію – при рН 5 (ацетатний буфер):



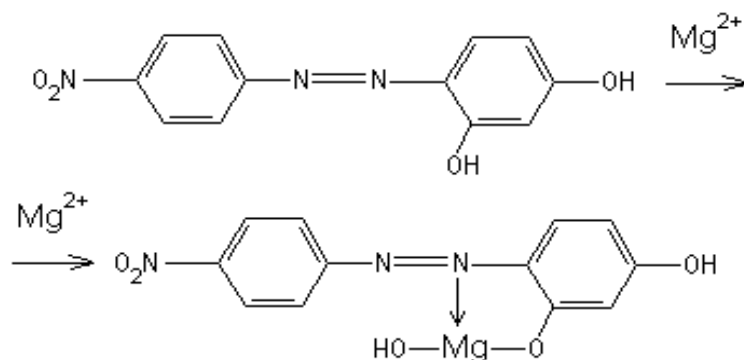
– Реакція іонів Ba^{2+} з родизонатом натрію. Родизонат натрію – реактив на іони лужноземельних металів. З іоном барію утворює червоно-бурий осад родизонату барію, забарвлення якого не зникає при додаванні HCl (стає яскраво-червоним), але зникає при додаванні H_2SO_4 . Зі стронцієм – те ж саме, але забарвлення легко зникає в присутності HCl . Родизонат кальцію – фіолетового кольору у лужному середовищі, у кислому теж руйнується.



– Реакція іонів Al^{3+} з алізарином. Алізарин (1,2-дигідрокси-9,10-антрохинон) утворює з алюмінієм малорозчинну внутрішньокмплексну сіль червоного кольору, яку називають «алюмінієвим лаком». Вона немає певного складу й, імовірно, являє собою адсорбційну сполуку. Ця сполука не утворюється в сильнокислому середовищі, подібно багатьом іншим комплексам металів з аніонами слабких кислот. Практично повне зв'язування алюмінію відбувається при pH 4,5. Найкраще проводити визначення алюмінію, відокремивши Al^{3+} від інших катіонів і осадивши його у вигляді гідроксиду.



– Реакція іонів Mg^{2+} з магнезоном. Магнезон (*n*-нітробензол-азорезорцин) здатний у лужному середовищі адсорбуватися на осаді $Mg(OH)_2$, міняючи при цьому червоно-фіолетове забарвлення на синє забарвлення осаду:



Залежно від кількості іонів магнію утвориться або синій осад, або розчин стає із червоно-фіолетового (колір *p*-нітробензол-азорезорцину) синім. Якщо розчин став жовтим, значить він має занадто кислу реакцію, і рН потрібно підвищити. Якщо присутні іони амонію у великій кількості, їх треба видалити. Проведенню реакції заважають Fe^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , гідроксиди яких також забарвлюються магнезоном.

Для вибору кращого органічного реагента порівнюють аналітичні дані, що характеризують ефективність застосування різних органічних реагентів для вирішення конкретного завдання, тобто враховують чутливість і вибірковість реагенту, стабільність продукту реакції, значення рН середовища в умовах визначення (осадження, розділення), контрастність у випадку кольорових реакцій, швидкість встановлення рівноваги та ін.

Вибірковість (селективність). Для характеристики цієї властивості зазвичай перераховують хімічні елементи (або хімічні речовини), які взаємодіють з даним органічним реагентом за певних умов. Чим менше таких елементів (сполук), тим вище вибірковість. Специфічним називають органічний реагент, який взаємодіє тільки з одним елементом (хімічною речовиною). Таких органічних реагентів мало. Вибірковість можна підвищити, змінюючи умови виконання реакції або модифікуючи структуру самого реагенту, тобто синтезуючи аналоги даного органічного реагенту. Перший шлях зводиться до підбору оптимальних умов виконання реакції, зокрема, рН середовища. Універсальний спосіб підвищення вибірконості аналізу – це застосування різноманітних маскуючих речовин, які

зв'язують компоненти, супутні визначаємому. Іноді при визначенні іонів металів у реакційну систему вводять додатково хімічні сполуки, що призводить до утворення змішанолігандної комплексної сполуки (тобто сполуки, що містить різні ліганди), характерної тільки для обумовленого елемента.

Чутливість. Абсолютні кількості елементів, які можуть бути виявлені за допомогою органічних реагентів, складають 10^{-2} - 10^{-4} мкг. Прикладами найбільш чутливих реагентів можуть служити дитизон, диметилгліоксим, арсеназо III, тиродин.

2.4.2. Застосування органічних реагентів в титриметричних методах аналізу

В титриметрії органічні реагенти використовують в якості:

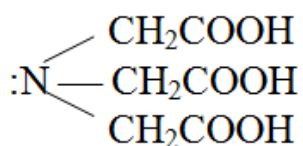
1) **Первинних стандартів.** Органічні реагенти, які легко одержуються в чистому вигляді й стійкі, з яких можна приготувати розчини точно відомої концентрації (або швидко встановити останню простими методами), застосовують для стандартизації розчинів. Прикладами таких органічних реагентів можуть служити щавлева, фталева, бурштинова, 4- нітробензойна кислоти, дифенілгуанідин.

2) Розчини деяких органічних реагентів придатні як **титранти**. Наприклад, в методах **окисно-відновного титрування** – розчин аскорбінової кислоти (в аскорбінометрії) застосовують для титрування окислювачів – Fe(III), Hg(II), I₂, Br₂, а також нітро-, нітрозно-, азо і аміногруп в органічних сполуках; розчином N-бромсукциніміда титрують розчини As(III), Sb(III) та інших відновників, а гідрохінон служить титрантом для визначення окислювачів – Ce(IV). Реагент Фішера (розчин I₂ і SO₂ в суміші піридину і метанолу) застосовують для аналізу води.

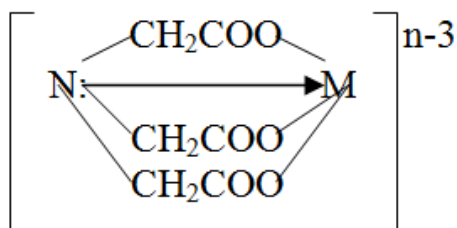
Найбільше органічні реагенти в якості титрантів використовуються в **комплексометрії**, яка як новий варіант титриметрії склалась в 60-их рр. XX ст. Теоретичною базою

комплексометрії стали розвинені А. Рінгбомом (Фінляндія) погляди про умовні константи стійкості комплексних сполук.

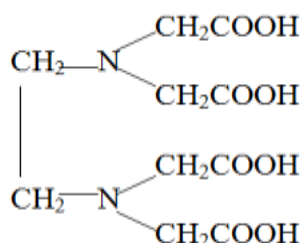
Метод комплексометричного титрування (комплексометрія) заснований на реакції утворення внутрішньокмплесних сполук іонів металів зі спеціальними комплексоутворюючими органічними реагентами – комплексонами, зокрема, амінополікарбоновими кислотами та їх солями. Комплексиони утворюють з іонами металів міцні комплекси складу 1:1 (комплексонати), що виключає ступеневе комплексоутворення і спрощує аналіз і супутні йому розрахунки. Комплексиони – це спеціальні органічні комплексоутворюючі реагенти класу амінополікарбонових кислот, які є полідентатними лігандами, що зв'язують іони металів за типом внутрішньокмплесних солей і широко застосовуються в якості титрантів при кількісному визначенні металів. Вперше використовувати комплексиони в аналітичній хімії запропонував у 1949 р. швейцарський вчений Р. Шварценбах. Найпростішим комплексоном є нітрилотриоцетова кислота (комплексон I, H_3Y):



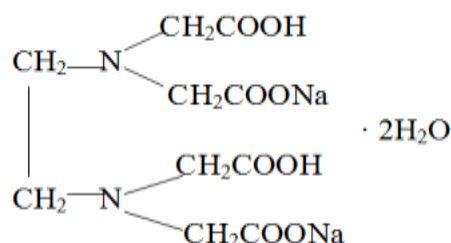
Комплексон I взаємодіє з іонами металів у молярному співвідношенні 1:1 і здатний утворювати з металом чотири зв'язки, один з яких носить донорно-акцепторний характер за рахунок неподіленої електронної пари атома азоту, а три інші іонний – за рахунок заміщення трьох іонів водню карбоксильних груп на іон металу:



Найбільш поширеними комплексонами є слабка чотирьохосновна етилендіамінтетраоцтова кислота (комплексон II, ЕДТОК, H_4Y) і дигідрат її динатрієвої солі (комплексон III, ЕДТА, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, торгова назва «Трилон Б»):

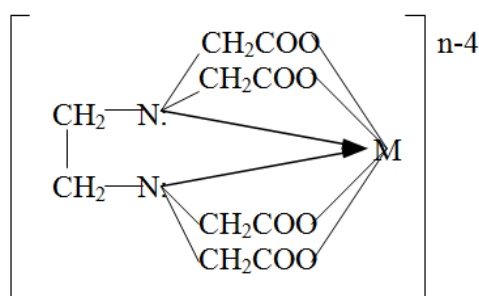


(H_4Y)



($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$)

Чотиризарядний аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти (Y^{4-}) здатний утворювати з іонами металів шість зв'язків (шості дентатний ліганд), два з яких за рахунок атомів азоту і чотири – за рахунок ацетатних груп. З двох-, трьох- і чотири-зарядженими іонами металів аніон Y^{4-} утворює комплекси (комплексонати) складу MY^{n-4} , де n – заряд іона металу.



Комплексонати практично всіх металів безбарвні і добре розчиняються у воді. При комплексонометричному титруванні частіше застосовують двохиатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б), так як вона значно краще розчиняється у воді, ніж сама кислота. Ця сіль утворюється в реакції нейтралізації кислоти лугом: $H_4Y + 2NaOH \rightarrow Na_2H_2Y + 2H_2O$ Такий перебіг реакції обумовлено тим, що константи двох перших ступенів дисоціації етилендіамінтетраоцтової кислоти значно перевершують наступні ступінчасті константи дисоціації: $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2}$ ($pK_{a1} = 2,0$), $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ($pK_{a2} = 2,7$), $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7}$ ($pK_{a3} = 6,2$), $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}$ ($pK_{a4} = 10,3$). Близькі значення K_{a1} і K_{a2} і їх велика відміна від наступних констант дисоціації

пов'язані з бетаїновою структурою кислоти: З величин ступінчастих констант дисоціації випливає, що етилендіамінтетраоцтова кислота (H_4Y) у нейтральному середовищі існує переважно у вигляді аніонів H_2Y^{2-} . По мірі збільшення рН розчину утворюються іони HY^{3-} і Y^{4-} , причому останні переважають у сильно лужному середовищі при $pH > 11$. У практиці комплексометричного титрування основним робочим розчином є розчин дигідрату динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, яка випускається промисловістю під торговою назвою «Трилон Б» зі ступенем очищення «ХЧ» (хімічно чистий) або «ЧДА» (чистий для аналізу). Трилон Б добре розчинний у воді і його розчини стійкі при зберіганні. Робочий розчин Трилона Б можна готувати з точної наважки (з урахуванням вологості зразка), проте, зазвичай його точну концентрацію визначають по стандартному розчину сульфату цинку, який отримують розчиненням точної наважки металевого цинку в сірчаній кислоті. Виходячи з усього вище сказаного, реакція між іоном металу і Трилоном Б може бути записана в наступному вигляді: $M^{n+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MY^{n-4} + 2H^+$ При цьому слід відзначити ряд особливостей протікання реакції, завдяки яким комплексометрія отримала широке застосування в хімічному аналізі: в результаті реакції утворюються комплекси тільки одного складу із співвідношенням метал : ліганд рівним 1:1 (комплексонати); при цьому комплексонати безбарвні, добре розчинні у воді і мають високу стійкість, так як центральний атом металу міцно пов'язаний полідентатним хелатним лігандом; реакція є оборотним процесом і може бути зсунута в бік утворення, так і в сторону руйнування комплексоната, що легко досягається за допомогою варіювання величини рН розчину – підкислення призводить до зсуву рівноваги вліво до вихідних реагентів, а підлугування сприяє утворенню комплексоната; в результаті реакції виділяються іони водню, тому її слід проводити в буферному середовищі, підтримуючи оптимальне значення рН, яке визначається константою стійкості комплексоната.

Метод комплексометричного титрування характеризується високою чутливістю (до 10^{-3} моль/л) і точністю (похибка 0,1-0,3 %),

швидкий і простий у виконанні, має досить високу вибірковість (селективність), що забезпечило його широке застосування в практиці хімічного аналізу. У фармації комплексометричне титрування використовують для кількісного визначення препаратів кальцію (хлорид, глюконат, лактат і ін.), цинку (оксид і сульфат, цинк-інсулін), заліза (гліцерофосфат, лактат, сахарат, аскорбінат, сульфат і ін.), кобальту (ціанкобламін, коамід, ферковен), препаратів, що містять солі магнію, бісмуту, меркурію, плюмбуму та інших металів. Широко застосовують комплексометрію при аналізі води, зокрема, при визначенні її твердості, обумовленої присутністю солей кальцію і магнію. При аналізі різних мінералів і рослинної сировини метод комплексометричного титрування дозволяє проводити визначення різних елементів при їхній спільній присутності. Велике значення комплексометрія має при аналізі промислових відходів і стічних вод, а також при визначенні екологічної чистоти природних об'єктів. Непрямою комплексометриєю методами зворотного і замісного титрування можна визначати аніони (сульфати, фосфати, арсенати, оксалати і ін.), що утворюють малорозчинні сполуки з катіонами, залишок яких титрують комплексонами.

Комплексонометрія почала застосовувати не тільки для визначення металів, але і для їх розділення і маскуванню, а також для непрямого визначення неметалів та органічних речовин.

3) Для встановлення кінцевої точки титрування часто служать **індикатори**, більшість з яких є органічні реагенти. Індикатор – це речовина, яка проявляє видимі зміни в точці еквівалентності або поблизу її. Під впливом хімічних умов (рН, наявність окислювачів і відновників, катіонів металу) у багатьох органічних реактивів змінюється будова або утворюються нові сполуки, що супроводжується зміною кольору реактиву. Тому застосовують органічні реактиви як індикатори зміни кислотності середовища, окислювальних або відновлювальних властивостей іонів металів, утворення осаду або комплексної сполуки. Відповідно до цього

розрізняють кислотно-основні, окисно-відновні, осаджувальні і метал-індикатори.

Кисотно-основні індикатори мають ФАГ, що змінюються під впливом водневих іонів. Найчастіше використовують зміни, пов'язані з появою або зникненням хіноїдної системи, що супроводжується зміною кольору індикатора. На цьому принципі заснована дія метилового оранжевого, фенолфталеїну, метилового червоного і багатьох інших індикаторів, які використовують у кількісному аналізі для визначення еквівалентної точки титрування кислот і основ. Запропоновано більше 200 органічних сполук в якості кислотно-основних індикаторів, що відносяться до різних структурних типів.

– Індикатори групи азосполук (азоіндикатори) – це численна група індикаторів, що є похідними пара-амінобензола і парадиметиламінобензола, які самі по собі практично не розчиняються у воді. При введенні сульфогруп або карбоксильних груп в молекули цих сполук виходять розчинні у воді азобарвники, що зазвичай мають червоне забарвлення в кислому середовищі і жовте – в лужному. До індикаторів цієї групи, крім метилового оранжевого, відносяться алізариновий жовтий, метиловий жовтий, метиловий червоний, тропеолін та інші.

– Трифенілметанові індикатори, які формально можуть розглядатися як похідні трифенілметану. З індикаторів цієї групи поширені фенолфталеїн, сульфофталеїни, анілінсульфофталеїни, бензеїн, бромкрезоловий зелений, бромкрезоловий пурпуровий, бромфеноловий синій, хлорфеноловий червоний, кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений, метиловий фіолетовий та інші.

– Нітроіндикатори являють собою ароматичні нітропохідні, наприклад, пара-нітрофенол, інтервал переходу якого лежить в межах рН від 5,6 (безбарвний) до 7,6 (жовтий). До цієї групи індикаторів відносяться також мета- і орто-нітрофеноли, динітрофеноли і деякі інші.

– Індикатори інших структурних груп. Ця груп включає всі інші індикатори різної будови, що не відносяться до вищеописаних,

наприклад, лакмус, оксиновий синій, нейтральний червоний, індофеноли, екстракти рослин та інші. З індикаторів даної групи найбільш поширеним є лакмус. Зазвичай він застосовується у вигляді лакмусового паперу, який в кислому середовищі забарвлюється в червоний колір, а в лужному – у синій. Лакмус являє собою органічну речовину синього кольору, яку отримують з лишайників у вигляді синього порошку. Частково розчинний у воді і в етанолі. Головний компонент лакмусу, що відповідає за індикаторні властивості – азолітимін, його вміст у лакмусі становить 4-5 %. Інтервал переходу лакмусу як кислотно-основного індикатора лежить в межах рН від 4,5 до 8,3; при цьому забарвлення змінюється з червоного на синє. Значення $pT = 7,0$.

Окисно-відновні індикатори під впливом окислювачів або відновників також утворюють забарвлені сполуки з хіноїдними та іншими групами. У зв'язку з цим окисно-відновні індикатори застосовують для якісного виявлення і при кількісному визначенні окисників і відновників. Наприклад, дифеніламін ($E^0 = 0,76$ в), фероїн.

Метал-індикатори, які є лігандами, утворюють з іонами металів комплексні сполуки, колір яких відрізняється від кольору індикатора. Це дозволило використовувати їх при кількісному титриметричному визначенні солей металів, наприклад, еріохром чорний Т, мурексид.

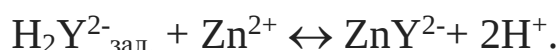
Ряд індикаторів мають здатність до **адсорбції на поверхні осадів**, змінюючи при цьому їх колір, що використовується в методах осаджувального титрування. Найбільш поширені – еозин, флуоресцеїн.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Комплексонометричне визначення вмісту алюмінію у водному розчині

Мета роботи: ознайомитись з використанням органічних реагентів в титриметричному аналізі; комплексонометричним титруванням визначити вміст алюмінію у водному розчині способом зворотного титрування.

Визначення алюмінію в розчині проводять методом зворотного титрування (за залишком), так як взаємодія іонів алюмінію з Трилоном Б протікає повільно. При цьому в аналізований розчин додають точно відому надмірну кількість комплексона, залишок якого, що не вступив у реакцію з алюмінієм, титрують стандартним розчином сульфату цинку. Взаємодія протікає за рівняннями реакцій:



Взаємодія іонів алюмінію з Трилоном Б здійснюється в нейтральному середовищі, а титрування залишку комплексона цинк сульфатом – у присутності амонійної буферної суміші (pH ~ 9). Для визначення кінцевої точки титрування застосовується металохромний індикатор еріохром чорний Т.

Реактиви та посуд:

1. Конічні колби для титрування 100 мл – 2 шт.;
2. Бюретка місткістю 25 мл – 1 шт.;
3. Мірна колба об'ємом 100 мл – 1 шт.;
4. Піпетка об'ємом 10 мл – 1 шт.; піпетка об'ємом 50 мл – 1 шт.;
5. Амонійна буферна суміш (pH ~ 9);
6. Суха індикаторна суміш (ретельно розтерті в ступці 0,5 г еріохром чорного Т і 50 г хлориду натрію);
7. Розчин Трилона Б з точно відомою концентрацією;
8. Розчин сульфату цинку з точно відомою концентрацією.

Виконання роботи

Отриманий у мірній колбі на 100 мл аналізований розчин, що містить іони алюмінію, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Потім за допомогою піпетки на 10 мл в конічні колби для титрування відбирають аліквотні проби, що становлять 1/10 частину аналізованого розчину, додають піпеткою 50 мл розчину Трилона Б і витримують на водяній бані (60-70°C) протягом 10-15 хв, що необхідно для повного протікання реакції. Після охолодження до кімнатної температури додають 5 мл амонійної буферної суміші, суху індикаторну суміш (на кінчику шпателя) і титрують надлишок Трилона Б розчином цинк сульфату до переходу забарвлення з синього до фіолетового. За допомогою бюретки визначають об'єм розчину сульфату цинку, який пішов на титрування, і отримані результати заносять у таблицю:

№ проби	V(ZnSO ₄), мл	ΔV, мл	%
---------	---------------------------	--------	---

За результатами 3-4 титрувань (відносна похибка не більше 0,3 %) розраховують масу алюмінію в аналізованому розчині:

$$m(\text{Al}) = \frac{[C(\text{ТБ}) \cdot V(\text{ТБ}) - C(\text{ZnSO}_4)V(\text{ZnSO}_4)] \cdot M(\text{Al}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000},$$

де $m(\text{Al})$ і $M(\text{Al})$ – маса в розчині (г) й молярна маса еквіваленту (г/моль); $V(\text{ТБ})$ – об'єм (мл) розчину Трилону Б, використаного на взаємодію з алюмінієм; $C(\text{ZnSO}_4), V(\text{ZnSO}_4)$ – концентрація та об'єм (мл) розчину ZnSO_4 , що пішов на титрування Трилону Б. $V_{\text{м.к.}}$ - об'єм (мл) розчину алюмінію в мірній колбі; $V_{\text{ал}}$ - об'єм (мл) аліквоти розчину алюмінію, яку беруть на одне титрування.

2.4.3. Застосування органічних реагентів в гравіметричному методі аналізу

Осаджувальні органічні реагенти застосовують для вибіркового осадження та концентрування окремих іонів і для гравіметричних визначень неорганічних і органічних сполук. При цьому органічний реагент повинен відповідати ряду вимог:

- низька розчинність комплексу осаджувального металу з реагентом;
- висока константа стійкості комплексу;
- хороша розчинність самого органічного реагенту у воді;
- стійкість комплексу при висушуванні (у гравіметричних визначеннях).

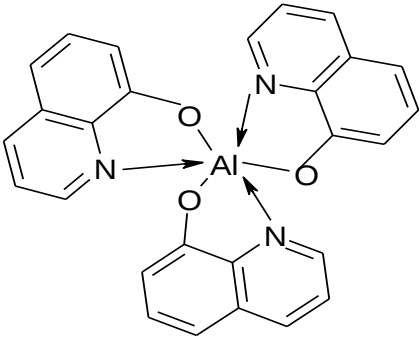
Найчастіше для осадження катіонів та аніонів застосовують 8-оксихінолін, купферон, бензоат амонію, антранілову, коричну кислоти та інші. Диметилгліоксим осаджує Pd^{2+} і Ni^{2+} , 8-гідроксихінолін – Al^{3+} , тетрафенілборат натрію – K^+ . Кращими осаджувачами (і співоосаджувачами) є органічні реагенти, що містять гідрофобні замісники (фенільні, алкільні групи), нафталінові і антрахинонові групи. Отримані осади практично не містять адсорбованих, оклюдованих або інших домішок, легко фільтруються і промиваються завдяки молекулярним кристалічним ґраткам. Після висушування багато з них можуть служити ваговою формою з хорошим фактором перерахунку. Крім того, при переведенні з осаджувальної в гравіметричну форму отримані осади з органічними реагентами не потребують великих температур прожарювання.

Органічні осаджувачі застосовують також для гравіметричного визначення та виявлення (ідентифікації) органічних сполук (їх функціональних груп). Наприклад, поширеним реагентом на карбонільну групу служить 2,4-динітрофенілгідразин, який утворює з альдегідами і кетонами забарвлені 2,4-дигідрофеніл-гідразони з чіткими температурами плавлення; для ідентифікації амінів отримують їх похідні з такими органічними реагентами, як 3-нітрофенілізоціанат, 3-нітрофталевий ангідрид, 4-нітробензоїлхлорид, 4-толуолсульфохлорид.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Порівняльна характеристика гравіметричного визначення алюмінію з неорганічним (NH₄OH) та органічним (C₆H₉NOH) осаджувачами

Мета роботи: Гравіметрично визначити алюміній з 8-оксихіноліном та амоніаком. Дати порівняльну характеристику гравіметричного визначення алюмінію з неорганічними та органічними осаджувачами.

Робота 1	Робота 2
Гравіметричне визначення алюмінію з амоніаком Визначення іонів алюмінію можна проводити після осадження їх амоніаком за реакцією: $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$ та зважуванням гравіметричної форми Al₂O₃, яку отримують після прожарювання осаду $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$ Повнота осадження Al(OH)₃ досягається при pH 5,2. Але цей метод ускладняється тим, що: 1) Амоніак – неселективний осаджувач тому, що осаджує ряд катіонів (Bi³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺ та інші), а катіони, що не осаджуються аміаком співосаджуються з Al(OH)₃ і забруднюють осад. 2) <u>Осаджувальна форма</u> Al(OH)₃ – аморфний осад, який: • повільно фільтрується • може перетворитися на колоїдний розчин, що приводить до забруднення осаду	Гравіметричне визначення алюмінію з 8-оксихіноліном При осадженні Al³⁺ 8-оксихіноліном проходить реакція, утворення внутрішньокмплексної солі, в якій атом алюмінію заміщують атоми гідрогену, та в той час алюміній зв'язується координаційно з трьома атомами нітрогену.  Повнота осадження залежить від pH тому, що реакція йде з накопиченням H⁺ в розчині. Практично повне осадження досягається при pH = 4-10. Осаджувач: 3 % розчин 8-оксихіноліна в 2 н CH₃COOH. <u>Осаджувальна форма:</u> Al(C₉H₆NO)₃ <u>Гравіметрична форма:</u> Al(C₉H₆NO)₃ (t = 110-130 °C) або Al₂O₃ (t = 600-800 °C).

• погано промивається 3) <u>Гравіметрична форма</u> – Al_2O_3 – достатньо гігроскопічна, що ускладнює зважування. Реактиви та обладнання: Al^{3+} – розчин, що містить 50 мг Al^{3+}; NH_4NO_3 (або NH_4Cl) – твердий; NH_4OH – 10 % розчин; індикатор – метиловий червоний, хімічний стакан, фільтр – червона стрічка, воронка, фарфоровий тигель, муфельна піч, ексикатор. Хід роботи До розчину проби об'ємом 150 мл, що містить 50 мг Al^{3+} додають до 5 г NH_4NO_3 (або NH_4Cl). Суміш перемішують до розчинення і нагрівають до 70-80 °С. Додають по каплям 10 % розчин аміаку до слабкого запаху (або до зміни кольору індикатору, який додають до розчину). Перемішують скляною паличкою та кип'ятять 10 хв., а потім фільтрують методом декантації через фільтр – червона стрічка. Осад промивають 3-4 рази розчином NH_4NO_3, завертають у фільтр і поміщають в зважений фарфоровий тигель, сушать, озолують та прожарюють при 900-1200 °С у муфельній печі 20-30 хв. Оскільки осад Al_2O_3 гігроскопічний, то при охолодженні рекомендується поміщати тигель в ексикатор. Зважують Al_2O_3.	Умови проведення реакції осадження: - Осадження починають вести з кислого розчину при рН 4 та температурі 75-90 °С. Закінчують осадження при рН 8÷9. - Заважають катіони: Mg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mo(IV), Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ti^{4+}, Mn(VII), Ni^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Sn(IV). - Осадженню заважають аніони, що утворюють осади з Al^{3+} при рН 4÷10: PO_4^{3-}, VO_3^{2+}, F^- та інші. - В присутності мінеральних кислот осадження оксихінолята алюмінію не проходить. - Іони Al^{3+} можна відділити від багатьох інших іонів: - в ацетатному буферному розчині – від Mg^{2+}, Be^{2+}. - в амоніачному буферному розчині і в присутності H_2O_2 – від Mo, Te, V. Осад оксихінолята алюмінію – кристалічний, він легко фільтрується, промивається від домішок. Гравіметричну форму можна отримати: - пропалюванням при 800-1200 °С – тоді гравіметрична форма Al_2O_3, - висушуванням до постійної маси – тоді гравіметрична форма – $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$, яка не гігроскопічна, а також вміст у неї Al менше, ніж в Al_2O_3. Реактиви та обладнання: Al^{3+} – розчин, що містить до 50 мг Al^{3+}; HCl (H_2SO_4) – 2 н розчин; 3 % розчин 8-оксихіноліна в 2 н CH_3COOH; $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – 2 н розчин; водяна баня, хімічний стакан, тигель Гуча, сушильна шафа, ексикатор.
---	---

	Хід роботи На аналітичних терезах беруть наважку речовини, що аналізується, так щоб кількість алюмінію в ній не перевищувала 0,05 г. Розчиняють наважку в 100-150 мл води, додають 2 н розчин сірчаної або хлоридної кислоти, 30 мл осаджувача і нагрівають до кипіння. Ставлять на водяну баню і додають по краплям 2 н розчин $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ або CH_3COONa до появи незникаючого осаду. Осад залишають на 10-15 хвилин на водяній бані, фільтрують через фільтруючий тигель (тигель Гуча), який був висушений до постійної маси при 130 °С. Осад оксихінолята промивають спочатку невеликою кількістю гарячої води, а потім холодною водою до тих пір, доки промивна рідина не стане безкольоровою. Тигель разом з осадом висушують при 130 °С. Зважують осад.
Завдання: Розрахуйте гравіметричний фактор $F = \frac{M_1}{M_2}$; де M_1 – молекулярна маса речовини або елемента, який визначають, з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів; M_2 – молекулярна маса гравіметричної форми з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Знайдіть і порівняйте $\omega (\%) = m_{\text{гр.ф.}} \cdot 100 / m_{\text{нав.}}$; де $m_{\text{гр.ф.}}$ – маса гравіметричної форми, $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, взятої на аналіз. Зробіть висновки.	

2.4.4. Застосування органічних реагентів в спектрофотометричних методах аналізу

За останні кілька десятиліть, значно розширилося число підходів при розробці нових спектрофотометричних (СФМ) методик визначення металів у варіантах пропускання, дифузного відбиття або візуальної колориметрії, які засновані на реакціях з участю органічних реагентів різних класів.

В спектрофотометричному методі аналізу особливо важливі оптичні властивості хелатів. Смуги поглинання в молекулярних спектрах комплексів іонів перехідних металів з органічними реагентами можна розділити на 3 групи за типом електронних переходів при збудженні молекули.

1. Смуги d–d переходів. У цьому випадку реалізується перехід електрона під впливом кванта світла з одної d-орбіталі центрального іона комплексної сполуки на іншу d-орбіталь цього ж атома. Фактично, це заборонені переходи, які стають можливими тільки завдяки ефекту розщеплення d-орбіталей по енергіям у полі лігандів. Заміщення молекул води в координаційній сфері центрального іона на більш міцно пов'язаний ліганд (кращий донор електронних пар) збільшує різницю енергій d-підрівнів, і смуга поглинання зміщується в бік більш коротких довжин хвиль (гіпсохромний ефект). Всі відомі незабарвлені ліганди можна розташувати в спектрохімічний ряд, відповідний зростанню гіпсохромного ефекту: $I^- > Br^- > SCN^- \approx Cl^- > NO_2^- > F^- > CO(NH_2)_2 \approx OH^- \approx ONO^- \approx HCOO^- > C_2O_4^{2-} > H_2O > \text{аміноацетат} > \text{ЕДТА}^{4-} > \text{піридин} \approx NH_3 > \text{етилендіамін} > \alpha, \alpha' - \text{дипіридил} > o, o' - \text{фенантролін} \gg CN^-$.

2. Смуги, зумовлені перенесенням заряду при переході електрона з орбіталі, що належить, головним чином, ліганду, на орбіталь центрального атома або у зворотному напрямку. Чим вище здатність центрального іона і ліганда відновлюватися або окислюватися у водному розчині, тим менша енергія потрібна для порушення цього електронного переходу. У цьому випадку смуги поглинання будуть зрушуватися в більш довгохвильову область спектра (батохромний

ефект). Молярні коефіцієнти для смуг цього типу приблизно на два порядки перевищують величини молярних коефіцієнтів для смуг d-d переходів.

3. Смути, виникнення яких пов'язане з перенесенням заряду в середині молекули комплексу. У разі утворення міцних комплексів ступінь змін у спектрах поглинання лігандів залежить від ступеня ковалентності зв'язку метал – ліганд. При збільшенні міцності комплексу відбувається зміщення смуг поглинання у бік коротких довжин хвиль (гіпсохромний ефект). Якщо зв'язок метал – ліганд має сильно виражений ковалентний характер, то в спектрах комплексів на додаток до смуг поглинання ліганду з'являються нові смуги поглинання. У першому наближенні можна вважати, що підвищення електронної густини на ауксохромі та її зниження на антиауксохромі при хелатоутворенні призводить до батохромному зсуву смуги поглинання хелату по відношенню до положення смуги поглинання вільного реагенту. І навпаки, зниження електронної густини на ауксохромі та її підвищення на антиауксохромі призводить до гіпсохромного зсуву смуги поглинання хелату щодо смуги поглинання реагенту.

У всіх інтенсивно забарвлених хелатах і в більшості хелатоутворюючих реагентів є супряжена система π -електронів, в якій електрони делокалізовані і не належать якомусь одному зв'язку. Для сполук з такими сполученими системами поглинання випромінювання у видимій або УФ-області спектру не можна віднести до якогось окремого зв'язку – воно обумовлене всією π -системою електронів молекули. π -системи відрізняються не тільки тим, що поглинають у довгохвильовій області спектра, а й високими молярним коефіцієнтами поглинання.

Число запропонованих органічних реагентів для СФМ безупинно зростає і досягло декількох тисяч. При цьому незабарвлені органічні реагенти (наприклад, 2,2'-дипіриділ, сульфосаліцилова кислота для визначення феруму) зазвичай більш вибіркові, але менш чутливі, ніж забарвлені. В останньому випадку для поліпшення вибірковості суворо

контролюють рН середовища, вводять маскуючі агенти. Прикладами забарвлених органічних реагентів для фотометричного аналізу можуть служити арсеназо III, пірокатехіновий фіолетовий, ксиленоловий оранжевий, фосфоназо, які широко застосовуються для визначення Al, Th, суми РЗЕ та інших.

Екстракцією можна виділяти елементи з дуже розведених розчинів. Для цього елемент переводять у гідрофобну сполуку, наприклад, за допомогою органічного реагенту. У деяких випадках "активний" екстрагент сам утворює екстрагуючу сполуку і сам сольовує її. В інших випадках екстрагент тільки розчиняє сполуку, що екстрагується, для утворення якої необхідно додати органічний реагент (купферон, 8-гідроксихінолін). "Активними" екстрагентами можуть бути ізоамілацетат, метилетилкетон, циклогексан, трибутилфосфат, ди-(2-етил-гексил)-фосфорна кислота, трифенілфосфін та інші. Синтезовано органічні реагенти для селективної екстракції елементів, наприклад, екстрагент БТ-1(5-аміно-4-[2-гідрокси-5-хлорфеніл)азо]-2-(2-гідроксифеніл)-2Н-бензо-триазол) для Са і Sr. В якості розчинників для екстракції різноманітних сполук часто використовують CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 . Екстрагувати можна і розчинні у воді забарвлені сполуки (комплексні сполуки багатьох металів з арсеназо III) у вигляді іонних асоціатів. Так, елементи, що утворюють комплексні аніони типу SbCl_6^- , TlCl_4^- , $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ визначають екстракційно-фотометричним методом у вигляді солей з забарвленими органічними катіонами. В якості останніх використовуються метиловий синій, кристалічний фіолетовий, родамін Б та інші. У цих випадках у розчин вводять сіль органічного катіона (дифенілгуанідин, тетрафеніларсонію тощо), а екстракцію здійснюють полярними розчинником, наприклад, бутиловим або аміловим спиртом.

Для вибору кращого органічного реагенту порівнюють аналітичні дані, тобто враховують чутливість і вибірковість реагенту, стабільність продукту реакції, стійкість утвореного комплексу, значення рН середовища в умовах визначення, контрастність (зміну

довжини хвилі максимуму поглинання органічного реагента і продукту його взаємодій), швидкість встановлення рівноваги та інше.

У спектрофотометрії характеристикою чутливості є молярний коефіцієнт поглинання ε_λ , який для комплексних сполук органічних реагентів з деякими елементами досягає $\sim 10^6$. Попереднє концентрування (співосадженням, екстракцією) дозволяють на 1-2, а іноді 3-4 порядку знизити межі виявлення речовин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Порівняльна характеристика спектрофотометричного визначення купрум(II) з неорганічним (амоніак) та органічним (2,2' – біцинхонинова кислота) реагентами

Мета роботи: Спектрофотометрично визначити Cu(II) з амоніаком та 2,2' – біцинхониною кислотою. Показати переваги використання органічного реагенту в спектрофотометричному аналізі.

Робота 1 Фотометричне визначення Cu(II) з амоніаком	Робота 2 Фотометричне визначення Cu(II) з 2,2' – біцинхониною кислотою
В основу метода покладена реакція утворення комплексу купрум(II) з амоніаком синього кольору: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ Реакція мало селективна внаслідок того, що більшість катіонів металів з амоніаком утворюють нерозчинні гідроксиди або комплексні сполуки. Реактиви та обладнання: 1. Фотоелектроколориметр; 2. Стандартний розчин CuSO_4 1 мг/см³, готують розчиненням	В основу методики покладена селективна реакція утворення комплексу купрум(II) з 2,2'-біцинхоніною кислотою Купрум(II) можна визначати в присутності 10000-кратного надлишку нікелю і 60-кратного надлишку феруму при рН 6 і додавання винної кислоти. Комплекс 2,2-бицинхонинової кислоти з іонами купруму інтенсивно червоно-фіолетового кольору, добре розчинний у воді при рН 4-12 та

1,9647 г $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в мірній колбі на 0,5 л з додаванням 5 мл концентрованої H_2SO_4; 3.Розчин амоніаку 1:1; 4. Мірні колби на 25мл, піпетки, кювети. Хід роботи: <i>Побудова градіювального графіку і визначення чутливості визначення Cu(II) у вигляді амоніачного комплексу.</i> В мірні колби місткістю 25мл додають 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного розчину CuSO_4 з концентрацією 1 мг/мл; нейтралізують розчином амоніаку до появи слабкої муті, а потім до кожної колби додають 5 мл NH_4OH. Доводять дистильованою водою до позначки й ретельно перемішують. Оптичну густину кожного розчину вимірюють відносно чистої води у кюветах з $l = 3$ см, при 575-590 нм	стійкий в даному інтервалі рН. За допомогою 2,2-біцинхонінової кислоти виявляють якісно 0,53 мкг купруму в 10 мл розчину. Реактиви та обладнання: 1. Фотоелектроколориметр; 2. Колби на 25 мл, 100 мл, піпетки; 3. Стандартний розчин $\text{Cu(NO}_3)_2$ 1 мг/см³ (готують розчиненням 1 г Cu (мет.)+40 мл HNO_3 (1:1); 4. Робочий розчин купруму з $C = 10$ мкг/мл (1 мл стандартного розчину переносять в колбу на 100 мл і доводять до мітки водою); 5. Розчин гідроксиламіна солянокислий (10 %-свіжоприготовлений); 5. Ацетатний буфер з рН=6: 20 мл NaOH + 130 мл води, довести до рН = 6 розчином CH_3COOH; 6. Розчин 2,2'-біцинхонінової кислоти 0,1 % в 2 % NaOH: 10 мл NaOH +50 мл води + 0,1 г біцинхонінової кислоти і доводять до 100 мл водою. Хід роботи: <i>Побудова градіювального графіку і визначення чутливості купруму з 2,2'-біцинхоніновою кислотою.</i> В мірні колби на 25 мл вносять 0, 2, 4, 6, 8, 10 мл робочого розчину купруму. Потім у наступній послідовності у кожну колбу вносять: 0,5 мл гідроксиламіну (10 %), 5 мл H_2O, 5 мл буфера, 2 мл БХК і доводять водою до мітки. Перемішують і фотометрують при λ 540 нм з $l = 1$ см по відношенню до розчину порівняння.
Завдання: Будують градіювальні графіки в координатах $A = f(C)$. Отримані дані обробляють за методом найменших квадратів. Значення умовного ϵ_λ знаходять графічно або за допомогою розрахунків: $\epsilon_\lambda = \frac{A}{C \cdot l}$. Визначають мінімальну концентрацію купруму, яку можна знайти спектрофотометрично з амоніаком та з біцинхоніновою кислотою. Роблять висновки.	

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Значення органічних реагентів при усуненні впливу заважаючих факторів на спектрофотометричне визначення в багатокомпонентній системі: спектри компонентів на всьому діапазоні довжин хвиль співпадають

Екстракційно-фотометричне визначення мікрокількості Cu(II) у присутності макрокількостей нікелю та кобальту з диетилдитіокарбомінатом плюмбуму

Мета роботи: визначити Cu(II) у присутності макрокількостей нікелю та кобальту з диетилдитіокарбомінатом плюмбуму фотометричним методом з попереднім екстракційним розділенням заважаючих компонентів системи.

Диетилдитіокарбомінат плюмбуму утворює комплексні сполуки з багатьма катіонами. При цьому для купруму, кобальту та нікелю спектри поглинання на всьому діапазоні довжин хвиль співпадають, що не дає можливості прямого визначення купруму при сумісній присутності з вищевказаними катіонами (рис. 8). В такому разі можна попередньо розділити компоненти суміші, використовуючи один з методів розділення та концентрування, наприклад, екстракцію. Визначення мікрокількостей Cu(II) в розчинах, що містять макрокількості нікелю і кобальту, засноване на взаємодії іонів Cu(II) з диетилдитіокарбомінатом плюмбуму $Pb(ДДК)_2$ в хлороформі. Купрум утворює міцніший комплекс з диетилдитіокарбомінатом, ніж плюмбум, тому внаслідок обмінної реакції переходить в шар хлороформу, забарвлюючи його в жовто-коричневий колір. Максимум поглинання диетилдитіокарбоміната купруму знаходиться при 436 нм. Нікель і кобальт залишаються у водному розчині і при вмісті менше 10 г/л нікелю і 20 г/л кобальту (у перерахунку на метал) визначенню купруму не заважають.

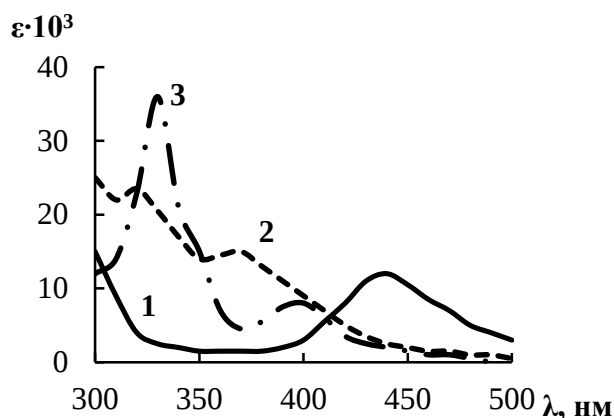


Рис. 8. Спектри поглинання диетилдитіокарбамінатів купруму (крива 1), кобальту (крива 2) і нікелю (крива 3) в чотирьоххлористому вуглеці

Реактиви:

1. Хлороформ, ч.д.а.
2. $\text{Pb}(\text{ДДК})_2$ – диетилдитіокарбамінат плюмбуму в хлороформі. До 50-100 мл водного розчину, що містить $\sim 0,1$ г ацетату плюмбуму (ч. д. а.) додають 25-50 мл водного свіжоприготованого розчину, що містить $\sim 0,1$ г диетилдитіокарбаміната натрію. Білий осад, що утворюється, розчиняють в 250 мл хлороформу. Хлороформний шар фільтрують через сухий фільтр в мірну колбу об'ємом 500 мл, розбавляють хлороформом до мітки і ретельно перемішують. Реактив придатний для роботи протягом довгого часу (3-4 тижні, якщо він захищений від сонячного світла).
3. Стандартний розчин соли купруму, що містить 10 мкг купрум(II) в 1 мл. Наважку солі 0,1 г, поміщують в стакан об'ємом 50-100 мл, обробляють 3-5 мл HNO_3 (1:1), додають 20-30 мл дистильованої води; отриманий розчин переносять в мірну колбу об'ємом 1 л і розбавляють водою до мітки. Розбавленням отримують стандартний розчин, що містить 10 мкг купрум(II) в 1 мл.

Виконання роботи

У ділильну воронку об'ємом 50-100 мл поміщають 10-15 мл дистильованої води, 10 мл досліджуваного розчину, що містить нікель і кобальт, і встановлюють величину рН 3-5 (по індикаторному паперу); додають 5 мл хлороформного розчину $\text{Pb}(\text{ДДК})_2$ і інтенсивно струшують протягом 2 хв. Органічний шар зливають у мірну колбу об'ємом 25 мл, а до водного розчину додають ще двічі по 5 мл реактиву і знову повторюють екстрагування. Екстракти сполучають, розбавляють хлороформом до 25 мл і вимірюють оптичну густину

отриманого розчину при $\lambda = 436$ нм в кюветі з товщиною шару 5 см щодо розчину порівняння, приготованого з 15 мл реактиву і розбавленого хлороформом до 25 мл.

Для побудови калібрувального графіка готують стандартні розчини, що містять 5, 10, 15, 20, 30 і 40 мкг купрум(II) і проводять з ними ті ж операції, що і з досліджуванним розчином. По отриманим значенням оптичної густини будують калібрувальний графік, за допомогою якого і визначають невідомий вміст купрум(II) в досліджуваному розчині.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Значення органічних реагентів при усуненні впливу заважаючих факторів на спектрофотометричне визначення в багатокомпонентній системі: за допомогою підбора спектральної області

Визначення бісмуту в присутності плюмбуму за допомогою комплексону III. Побудова спектрів поглинання розчинів бісмута та плюмбума

Мета роботи: показати можливість спектрофотометричного визначення бісмуту в присутності плюмбуму, якщо спектри поглинання розчинів не співпадають.

Визначення бісмуту у присутності плюмбуму за допомогою Na-ЕДТА засноване на використанні області спектру, в якій не спостерігається світлопоглинання комплексоном плюмбуму.

Бісмут і плюмбум утворюють з Na-ЕДТА стійкі комплекси, максимуми світлопоглинання яких знаходяться при різних довжинах хвиль (рис. 9). Це дозволяє визначати бісмут у присутності плюмбуму. Для виміру обирають спектральну область, відповідну $\lambda_{\text{макс}} = 265$ нм, в якій речовина, що визначається (комплексонат бісмуту), поглинає випромінювання, а друга речовина (комплексонат плюмбуму) його не

поглинає. В цьому випадку концентрацію бісмуту (г-моль/л) знаходять по калібрувальній кривій або обчислюють за формулою:
$$C = \frac{A_{265}}{\varepsilon_{265} \cdot l} \cdot$$

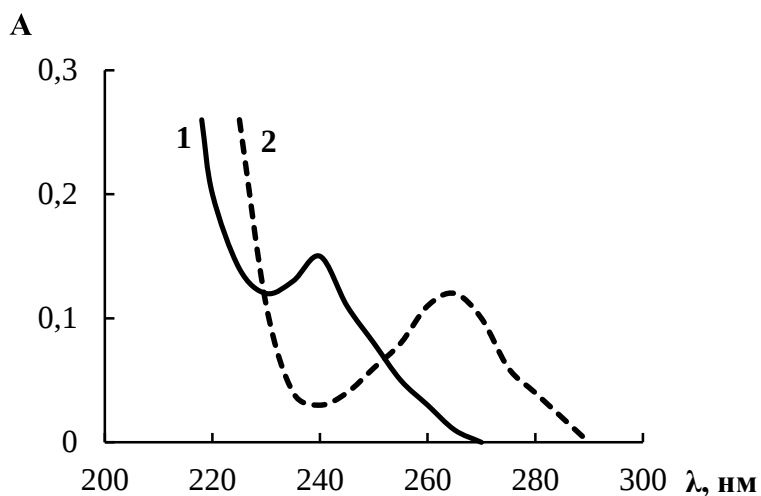


Рис. 9. Спектри поглинання водних розчинів комплексонатів бісмуту і плюмбуму: 1 – комплексонат плюмбуму; 2 – комплексонат бісмуту

Реактиви:

1. Na-ЕДТА, 0,001 М розчин.
2. Стандартний розчин солі бісмуту, що містить 0,1 міліграм бісмуту в 1 мл. Наважку 0,1 г металевого бісмуту обробляють HNO_3 , випаровують з 5 мл H_2SO_4 (густина 1,84) до появи пари SO_3 , охолоджують і розбавляють 10 % розчином H_2SO_4 до 1 л.

Виконання роботи

Стандартні розчини (рН 4-6), що містять 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 і 350 мкг бісмуту, поміщають в колби ємкістю 50 мл, потім в ці ж колби додають по 20-30 мл 0,001 М розчину Na-ЕДТА і добре перемішують. Розбавляють розчини водою до мітки, ще раз перемішують і вимірюють оптичну густину розчинів на одному із спектрофотометрів: СФ-4, СФ-4А, СФД-2 по відношенню до води при λ 265 нм і $l = 1$ см. За отриманими даними будують калібрувальну криву. Потім досліджуваний розчин, що містить бісмут (25-350 мкг) і плюмбум, поміщають в колбу ємкістю 50 мл і далі поступають так

само, як при побудові калібрувального графіка. По градуєвальному графіку визначають концентрацію бісмуту в досліджуваному розчині.

В разі одиничних визначень бісмуту у присутності плюмбуму, можна, вимірявши при $\lambda_{\text{макс}}$ 265 нм оптичну густину одного стандартного розчину комплексоната бісмуту розрахувати молярний коефіцієнт світлопоглинання по формулі:

$$\varepsilon_{265} = \frac{A_{265}}{C \cdot l}$$

Знаючи ε_{265} і вимірявши оптичну густину досліджуваного розчину при $\lambda_{\text{макс}}$ 265 нм і $l = 1$ см, знаходять концентрацію комплексоната бісмуту в досліджуваному розчині.

Цей спосіб застосовний в інтервалі концентрацій, у якому світлопоглинання підкоряється закону Бугера–Ламберта–Бера.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на спектрофотометричне визначення галію з карбоксидиоксихроменолом (КДХ)

Мета роботи: показати переваги використання ПАР при спектрофотометричному визначенні елементів.

В аналітичній хімії широко й ефективно використовуються системи іон металу – органічний реагент – поверхнево-активна речовина (ПАР). Під впливом ПАР в цих системах спостерігається значний бато- або гіпсохронний зсув в спектрах світлопоглинання комплексів.

Реактиви та обладнання:

1. Спиртовий розчин етонію, 10^{-2} М розчин. Розчин ПАР з концентрацією $8 \cdot 10^{-5}$ М готують розведенням.
2. Водний розчин $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ – 10^{-2} М готують з металевого галію. Робочий розчин 10^{-4} М готують розведенням.
3. Спиртовий розчин КДХ, 10^{-3} М.
4. Розчин HCl – 10^{-2} М.

5. Розчин NaOH – 10^{-2} М.
6. Ацетатний та амоніачний буферний розчини.
7. Розчин желатини 0,04 %.
8. Потенціометр.
9. Спектрофотометр.
10. Мірні колби, піпетки.

Виконання роботи

З літератури відомо що оптимальне значення рН ($pH_{\text{опт.}}$) для комплексів $pH_{\text{опт}} (\text{Ga} : \text{КДХ}) = 3$; $pH_{\text{опт}} (\text{Ga} : \text{КДХ} : \text{ПАР}) = 2$. Тому подальше вивчення спектрофотометричних характеристик комплексів проводили при цих рН відповідно.

Досліджують 4 серії розчинів:

1. розчин органічного реагенту – КДХ;
 2. розчин КДХ + ПАР;
 3. розчин КДХ + Ga;
 4. розчин КДХ + Ga + ПАР.
1. В 2 мірні колби на 25 мл поміщають 1,5 мл 10^{-3} М розчину КДХ і встановлюють $pH_{\text{опт}}$ 2 та 3.
 2. В 2 мірні колби на 25 мл поміщають 1,5 мл 10^{-3} М розчину КДХ додають 0,75 мл 10^{-2} М розчину етонію і встановлюють $pH_{\text{опт}}$ 2 та 3.
 3. В мірну колбу на 25 мл поміщають 1,5 мл 10^{-3} М розчину КДХ додають 5 мл 10^{-4} М розчину галію і встановлюють $pH_{\text{опт}}$ 3.
 4. В мірну колбу на 25мл поміщають 1,5 мл 10^{-3} М розчину КДХ додають 5 мл 10^{-4} М розчину галію, 0,75 мл 10^{-2} М розчину етонію і встановлюють $pH_{\text{опт}}$ 2.

Вивчають спектри світлопоглинання отриманих розчинів $A = f(\lambda)$. Ретельно вивчають спектри поглинання, роблять висновки, які оформлюють у вигляді таблиці та обирають оптимальне значення λ .

**Спектрофотометричні характеристики КДХ
та його комплексів з Ga в присутності та без ПАР**

Система	pH _{опт}	λ , нм	A	$\Delta\lambda$, нм (λ , $-\lambda_{\text{КДХ}}$)	$\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-4}$	C _{min} мкг/мл
КДХ	2					
	3					
КДХ:ПАР	2					
	3					
КДХ: Ga	3					
КДХ:Ga:ПАР	2					

Побудова градувального графіку:

без ПАР	у присутності ПАР
В мірні колби на 25 мл за допомогою піпеток вносять 1,5 мл 10^{-3} М розчину КДХ, додають 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 10; 15 мл (0,01-2 мкг/мл) робочого розчину галію (10^{-4} М) встановлюють pH _{опт} 3, доводять до позначки водою з відповідним значенням рН та перемішують. Оптичну густину вимірюють при оптимальних умовах в кюветі $l = 1$ см, відносно холостого розчину, проведеного через весь хід аналізу.	В мірні колби на 25 мл вносять 1,5 мл 10^{-3} М розчину КДХ, додають 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 10; 15 мл робочого розчину галію (10^{-4} М) та 0,75 мл 10^{-2} М розчину етонію, встановлюють pH _{опт} 2, доводять до позначки водою з відповідним значенням рН та перемішують. Оптичну густину вимірюють при оптимальних умовах в кюветі $l = 1$ см, відносно холостого розчину, проведеного через весь хід аналізу.
Будують градувальні графіки $A = f(C)$, та визначають ϵ_{λ} та C _{min} , мкг/мл. Роблять висновки про вплив ПАР на спектрофотометричне визначення галію.	

2.5. Органічні реагенти, що вступають в реакції окиснення-відновлення

Як правило, в основі більшості СФМ методик визначення іонів металів, за участю органічних реагентів лежать процеси утворення комплексної сполуки. Однак, існує ряд реакцій, що вимагають попереднього перетворення компонентів хімічної системи. Один з найбільш істотних і радикальних способів такого перетворення можливий внаслідок окисно-відновних реакцій між компонентами реакційного середовища. Відомі такі методи, в основі яких лежать окисно-відновні процеси за участю компонентів при впливі зовнішнього потенціалу, наприклад, вольтамперометричні, які займають самостійне місце в аналітичній хімії і в даному курсі не розглядаються. При розробці СФМ методики визначення іонів металів, в основу якої покладена відповідна окисно-відновна реакція, в якості аналітичної форми використовують їх незв'язану органічним реагентом форму (найчастіше окислену) або комплексну сполуку, утворену між перетвореним лігандом і іоном металу в його новому ступені окислення. У результаті такого типу взаємодії можливе посилення супряженості хімічних зв'язків у структурі комплексної сполуки і, як наслідок, батохромний зсув максимуму поглинання або руйнування хромофорної системи органічного реагенту, що супроводжується гіпсохромним зсувом аж до утворення найпростіших неорганічних сполук, таких як CO_2 , H_2O та інші. Слід зазначити, що величина зміни окисно-відновного потенціалу (ОВП) хімічної системи, у свою чергу, зумовлює контрастність реакції, яка супроводжується значним зсувом максимумів світло поглинання, іноді на 200-250 нм як у довго- так і в короткохвильову області спектра. Здатність ряду органічних сполук, які у ролі органічних реагентів до окислення або відновлення, обумовлена особливостями їх будови, наявністю певних груп атомів ($-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}^+ -\text{CH}=\text{O}$, $-\text{NH}_2$ та ін.) у структурі їх молекул, а також величиною їх стандартного або нормального редокс-потенціалу. Однак, найчастіше величина ОВП редокс-пари іона металу або органічного реагента, є недостатньою для

здійснення окисно-відновної реакції і вимагає використання додаткових активаційних факторів. Відомо, що в деяких СФМ дослідженнях використовується введення в реакційну систему допоміжних редокс-компонентів (Na_2S , H_2O_2 , KBrO_3 , NaIO_4 та ін.), які виконують функцію перетворювачів органічних реагентів або іонів елементів.

У цілому, в залежності від кількості компонентів, які беруть участь у процесі, а також природи і складу аналітичної форми, окисно-відновні реакції між іонами металів і органічними реагентами можна розділити на такі групи:

а) зміна ступеня окислення іона металу шляхом введення в систему допоміжного компонента (окислювача / відновника);

б) структурні та молекулярні перетворення органічного реагента з участю допоміжного компонента системи;

в) взаємне окислення-відновлення іона металу і органічного реагенту з утворенням в якості аналітичної форми нової органічної сполуки (**Iв**) або комплексу (**IIв**), між новою формою органічного реагенту і іоном металу в іншому ступені окислення.

У таблиці 2 наведені приклади органічних реагентів, які використовуються для СФМ-визначення іонів металів у різних об'єктах, в основі яких лежать окисно-відновні процеси, що протікають по одному з вище наведених варіантів.

Відомо, що за участю іонів металів в ОВР, обов'язковою умовою є здатність іона метала до існування в різних ступенях окислення і достатня величина окисно-відновного потенціалу їх редокс-пар. Таких іонів металів змінної валентності, які можуть вступати у відповідні реакції з органічними реагентами без введення допоміжного редокс-компонента, обмежена кількість, і вони займають особливе місце в аналітичній хімії, наприклад, Fe, V, Co, Mn, Ce, Cr, Se, Hg, Pt, Cu та інші.

Хіміко-аналітичні характеристики редокс-систем при спектрофотометричному визначенні іонів металів

Іон	Варіант реакції	Органічний реагент	Умови реакції, метод, аналітичний сигнал	Об'єкт аналізу	Границі визначення, лінійність градуювального графіку	Селективність
Se(IV)	а	Кристалічний фіолетовий	[SbCl ₆], pH 6, екстракція (толуол), СФМ, A↑ _{орг.фаза} , 615 нм	Питна і мінеральні води «Боржомі» «Ветлужська»	5·10 ⁻⁵ мг/л, 1·10 ⁻⁴ -1·10 ⁻³ мг/л	С
V(IV)	а	Батофенантролін	Аскорбінова кислота, фероціанід калію	Горні породи	—	М
Se(IV)	б	Індигокармін	C (Na ₂ S) = 1·10 ⁻² М, СФМ, A↑ _{610 нм}	Препарати «Морського кальцію», «Мульти-табс»	0,05 мкг/мл	М
Cr(VI)	б	Метурин	KBrO ₃ , СФМ, A↓ _{305 нм}	Оксид магнію, хлороводнева кислота	0,0007 мкг/мл	С
Cu(II)	а	Тіомочевина	СФМ, A↑ _{820 нм}	—	до 0,2·10 ⁻² моль/л	С
Fe(III)	б	Фенотиазін	Якісно в присутності NaNO ₂ , зелений колір	—	—	М
Ir(IV), Rh(III)	б	N-метилдифенил-амін-4-сульфокислота (МДФАСК)	Сосуд Бударіна (МДФАСК, NaIO ₄ , H ₂ SO ₄), СФМ, A↑ _{513 нм}	Платиновий концентрат (КП-5)	2-3·10 ⁻³ мас.%	С
Ag(I)	б	Фероїн (комплекс 1,10-фенантроліна з Fe(II))	pH 5,0-5,2, C _{фероїн} =1,6·10 ⁻⁵ М, CH ₂ SO ₅ =4,0·10 ⁻⁴ М, СФМ, A↓ _{508 нм}	Природна вода	3,0 нг/мл, 3,0-40,0 нг/мл	С

Cr(VI)	б	<i>o</i> -Дианізидін	H ₂ O ₂ , СФМ, A $\uparrow$ _{453-475 нм}	—	0,002 мкг/мл	М
Cr(VI)	б	Тропеолін 00	pH 0-3, H ₂ O ₂ , СФМ	—	0,1 мкг/мл	С
Ce(IV)	Ів		pH = 1, СФМ, A $\downarrow$ _{530 нм}	—	—	—
Ir(IV)	б	4-Аміно-4'- метоксидифеніл- амін (вариаміновий синій - ВС)	Сосуд Бударіна (ВС, КІО ₄ , ацетон), СФМ, A $\uparrow$ _{540 нм}	Моделльні розчини	3 · 10 ⁻⁵ мкг/мл	—
Hg(II)	Пв		pH 3, екстракція СФМ, A $\uparrow$ _{орг.фаза, 605нм}	—	—	С
Ru(VI)	б	Трифеніламін- 4-сульфо кислота (ТФАСК)	Сосуд Бударіна (ТФАСК, NaIO ₄ , H ₂ SO ₄), СФМ, A $\uparrow$ _{700 нм}	Моделльні розчини	4 · 10 ⁻⁴ – 2 · 10 ⁻³ мг/л	С
Rh(III)				Платиновий концентрат		
Cr(VI)	Пв	1,5-Дифенілкар- базид	1 %-й розчин ДФК, СФМ, A $\uparrow$ _{590 нм}	Природна вода	0,05 мкг/мл 0,05-0,5 мкг/мл	С
Au	б	Нітробриліан- товий зелений	CHCl ₃ , екстракція, СФМ	—	0,005 мкг/мл	С
Mn(VII)	Ів	6-Метокси- 2-метилтио-4- пері- мідинкарбонова кислота	≈ 25% NaOH, СФМ, A $\uparrow$ _{508 нм} ,	—	1 · 10 ⁻⁵ мг- екв/мл	С
Os(VI)	Ів	Гідразид родаміна 6Ж	ε=7,4 · 10 ⁴ , СФМ, A $\uparrow$ _{530 нм}	Відроблені (змивні) розчини	0,01 мкг/мл	С
		Гідразид родаміна С	ε=6,6 · 10 ⁴ , СФМ, A $\uparrow$ _{556 нм}			
Os(VIII)	Ів	Гідразид родаміна 6Ж	ε=1,5 · 10 ⁵ , СФМ, A $\uparrow$ _{532 нм}			
		Гідразид родаміна С	ε=1,5 · 10 ⁵ , СФМ, A $\uparrow$ _{567 нм}			

Cu(II)	Ів	N, N-Диметиланілін та 3-Метил-2-бензотиазолін гидразон	H ₂ O ₂ , NH ₄ OH, СФМ, A↑ _{590 нм}	Річна вода	1,3·10 ⁻³ нг/мл	С
V(V), Mn(VII)	Ів	Метиловий оранжевий	pH 0-2 (H ₂ SO ₄), С _{барвника} =2·10 ⁻⁴ М, СФМ, A↓ _{500 нм}	Модельні розчини	—	—
Cr(VI)	Ів	2-(2-Окси-3-бензо-1-нафтилазо)бензолсульфокислота	pH 0-2 (H ₂ SO ₄), С _{барвника} =2·10 ⁻⁴ М, СФМ, A↓ _{470 нм}		—	—
Cr(VI)	Пв	4-Сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин - КАН)	pH 2, СФМ, A↑ _{620 нм}	Стічні води	0,43 мкг/мл	В
Hg(II)			pH 6-7, диметил-сульфоксид, СФМ, A↑ _{600-610 нм}		0,005 мг/мл	В
Mn(VII)			СФМ, pH 2, A↑ ₃₇₀ pH 6, A↑ ₄₃₀	Білі сухі вина, легірована сталь (УНЛ 8в, У1к)	0,88 мкг/мл, 0,30 мкг/мл	В
Ce(IV)			pH 1,75 (pH 10), ацетонітрил СФМ, A↑ _{360, 640 нм}	Коріння валеріани, БАД «Спируліна»	0,10 мкг/мл, 0,42 мкг/мл	В
Fe(III)	б	1-Нитро-2-нафтол	KBrO ₃ , pH 8, вольтамперометрія	—	0,08 нм	В
Mo(VI)	б	2-Амінофенол	H ₂ O ₂ , pH 5,0, СФМ, A↑ _{430 нм}	Природні та стічні води	0,10 нг/мл	В
		1-Аміно-2-нафтол-4-сульфокислота	H ₂ O ₂ , СФМ, A↑ _{465 нм}		0,027 нг/мл	
V(IV,V)	Пв	Метилтімоловий синій	СФМ, A↑ _{440 нм}	Річна вода	0,5 мкг/л, 1.0-150 мкг/л	С
		SPADNS	СФМ, A↑ _{510 нм}		3,5 мкг/л, 5.0-100.0 мкг/л	

$A\uparrow$ – збільшення ($A\downarrow$ – зменшення) світлопоглинання розчину із зростанням концентрації іона; «В» – високоселективні реакції, визначення не вимагає стадії маскування іонів, що заважають; «С» – середньоселективна реакція, визначення вимагає відділення (маскування) заважаючих іонів (не більше 4-х); «М» – малоселективна реакція, визначення вимагає усунення (більше 5-ти) іонів, що заважають.

Іони металів-окислювачів, наприклад, $Au(III)$, $Ce(IV)$, $Cr(VI)$, $Mn(VII)$, $V(V)$ з деякими безкольоровими органічними реагентами (наприклад, бензидином та його похідними) утворюють забарвлені продукти окислення. Наприклад, для визначення $Cr(VI)$ широко застосовують високовибіркову реакцію з дифенілкарбазидом, в результаті якої утворюється синій продукт з високим значенням ϵ_d . Такі окислювачі як Cl_2 , $Ce(IV)$ визначають фотометрично по інтенсивності забарвлення продуктів окислення *o*-толідіну (3,3'-диметилбензидину).

Важливим є підбір відповідного органічного реагенту, а іноді і цілеспрямований синтез з метою використання його в якості редокс-реагенту. З безлічі органічних сполук лише окремі їх класи здатні вступати в ОВР з іонами металів, до складу молекул яких, як правило, входять угруповання, що складаються з електронодонорних атомів азоту, кисню, сірки, фосфору або їх можливих сполук. З урахуванням вище викладеного та наведених у таблиці прикладів, можна констатувати, що при підборі органічного реагенту особливо важливим і необхідним є наявність атомів азоту в складі органічної молекули, які, як правило, виявляють основні властивості у різній мірі. При цьому, азотовмісні угруповання у складі органічної молекули спільно зі структурними заступниками різної природи ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-CONH_2$, $-F$ і т. і.), здатні до утворення функціонально-аналітичних груп (ФАГ) з розвиненою системою супряжених зв'язків, що в цілому і обумовлює хромофорні властивості молекули органічного реагента. У ході участі органічного реагента й іона металу в таких ОВР найчастіше відбувається окислення органічного реагенту, що призводить до посилення або ослаблення системи хромофорних

зв'язків, і як наслідок, значного бато- або гіпсохромного зсуву максимумів світлопоглинання системи в цілому. Слід зазначити, що за рахунок впливу на систему хромофорних зв'язків органічного реагенту шляхом введення в реакційне середовище, наприклад, донорно-акцепторних розчинників, можливі помітні зміни як їх кислотно-основних властивостей, так і хіміко-аналітичних характеристик. Даний факт вказує на переваги СФМ в УФ- або видимій області спектра в порівнянні з іншими фізико-хімічними методами при розробці відповідних методик визначення іонів металів, в основі яких покладена ОВР.

Як випливає з таблиці, в основу більшості СФМ методик визначення іонів М змінної валентності покладені ОВР, які протікають по варіанту б, в ході яких відбуваються структурні та молекулярні перетворення органічного реагенту з додатковим редокс-компонентом системи. Однак, при цілеспрямованому виборі того, чи іншого варіанту (а, б або в) здійснення ОВР між іоном металу і органічним реагентом можна досягти високої селективності даної реакції внаслідок її специфічності і різної багатofакторності процесів в редокс-системі. На підставі вище викладеного, можна стверджувати, що реалізація ОВР за варіантом Пв є найкращою при розробці методик напів- або кількісного визначення іонів металів змінної валентності у складних за макроскладом об'єктах. Перевага варіанту Пв, проявляється в можливості досягнення високої селективності за рахунок цілеспрямованого підбору реагуючих компонентів системи, згідно з величинами їх окисно-відновних потенціалів. До того ж, для здійснення реакції за варіантом Пв, з утворенням в якості аналітичної форми нової комплексної сполуки, необхідне дотримання ряду додаткових умов:

- достатня величина окисно-відновного потенціалу редокс-пари іона металу і органічного реагенту без введення допоміжних речовин;
- здатність до комплексоутворення іона металу у новому ступені окислення;

- наявність у структурі перетвореного органічного реагенту, стійкої ФАГ, здатної до зв'язування металу - комплексоутворювача;
- оптимальна кислотність середовища, яка обумовить стабільне існування нових реакційноздатних форм, як іона металу, так і органічного реагенту. Дотримання всіх вище перерахованих і необхідних умов для здійснення взаємодії іонів металів і органічних реагентів за варіантом Пв, значно звужує коло реагуючих компонентів серед тих, які можуть брати участь у ОВР, що безсумнівно призводить до підвищення селективності даної хімічної реакції.

При розробці нових високо селективних СФМ методик визначення іонів металів змінної валентності, враховувалися всі вище викладені особливості протікання відповідних ОВР за участю органічних реагентів. Прикладом такого типу реакцій, що протікають за варіантом Пв, може служити реакція представника класу азобарвників – 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтола-1 (кармоазин – **КАН**) з іонами металів у їх вищих ступенях окислення. Так, на кафедрі, була зроблена спроба використання КАН, в якості редокс-реагенту по відношенню до хрому(VI). Однак, дана ОВР не отримала практичного застосування в аналітичній хімії з причини її недостатньої чутливості, а також в силу невизначеності фізико-хімічних властивостей продуктів реакції і складності протікання процесу взаємного окислення-відновлення реагуючих компонентів. Встановлено, що КАН також здатний взаємодіяти з іонами Hg(II)/Hg(I) (0,91 в); Se(VI)/Se(IV) (1,15 в) ; V(V)/V(III) ($\approx$ 1,5 в); Mn(VII)/Mn(II) (1,51 в) і Ce(IV)/Ce(III) (1,74 в), з подальшим їх зв'язуванням в міцні комплекси з його окисленою формою (варіант Пв), у зв'язку зі значною величиною окисно-відновного потенціалу їх редокс-пар. Слід зазначити, що Fe(III) не вступає у взаємодію з КАН в широкому інтервалі рН, при різних співвідношеннях реагуючих компонентів і нагріванні внаслідок недостатньої величини окисно-відновного потенціалу його редокс пари (Fe(III)/Fe(II) = 0,77 в). При взаємодії Hg(II) і Cr(VI) з КАН, відбувається окислення реагенту до

азоксисполуки (кармоазона) з посиленням супряженності зв'язків електронодонорних атомів азоту азогрупи і атома кисню гідроксогруп з π -електронами нафтолового кільця, що проявляється у вигляді батохромного зсуву максимуму світлопоглинання системи на $\approx 80\div 90$ нм. Однак, у випадку Mn(VII), Se(VI), V(V) і Ce(IV), що характеризуються порівняно великими значеннями окисно-відновних потенціалів, комплексоутворення супроводжується частковою деструкцією молекули КАН по азогрупі, що у свою чергу, призводить до порушення супряженності зв'язків у хромофорному угрупованні та гіпсохромному зсуву максимумів світлопоглинання до 400 нм і нижче.

Необхідною умовою взаємного окислення-відновлення іона металу і КАН за варіантом Пв, поряд з досить великою величиною потенціалу редокс-пари металу, є існування останнього в кисневмісній (оксо- або гідроксо-) формі. Відомо, що полівалентні іони металів в розчинах можуть існувати в різних кислотно-основних формах, деякі з них обмежуються досить вузькими інтервалами кислотності. При цьому в ОВР з молекулою КАН взаємодіє одна з можливих форм іона М при певному значенні рН середовища, що може служити додатковим чинником, що визначає специфічність цієї реакції в присутності інших іонів, здатних реагувати з КАН. З урахуванням перспективності реакцій іонів металів з КАН на кафедрі розроблені відповідні СФМ методики їх визначення у варіантах пропускання, дифузного відбиття або візуальної колориметрії, придатні для аналізу складних за складом об'єктів, як в стаціонарних, так і зовнішньо лабораторних умовах. Розроблено СФМ методики визначення іонів Hg(II) в стічних водах промислових виробництв, у варіанті пропускання на рівні 0,005 мг/л, дифузного відбиття (0,001 мг/л) і візуальної колориметрії. Запропоновано методики визначення іона Mn(II), що передбачають стадію його попереднього окислення до Mn(VII), при аналізі сухих білих вин і легованої сталі, у варіанті пропускання (рН 2 – 0,88 мкг/мл; рН 6 – 0,30 мкг/мл), дифузного відбиття (рН 2 – 0,90 мкг/мл; рН 6 – 0,10 мкг/мл) і візуальної кольориметрії. В якості реальних об'єктів при визначенні сумарного

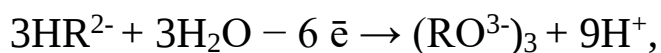
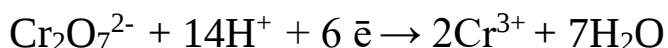
вмісту іонів Се, використані корінь валеріани та біологічно-активна добавка «Спіруліна», аналіз яких можливо проводити у варіанті пропускання на рівні 0,10 мкг/мл і 0,42 мкг/мл, в залежності від обраної аналітичної довжини хвилі. Всі методики відрізняються гарною відтворюваністю, точністю і достовірністю, здійснення яких не вимагає попередніх стадій маскуванню, відділення супутніх іонів або макрооснови аналізованого зразка. Слід зазначити, що висока селективність розроблених методик є наслідком реалізації ОВР реагуючих компонентів за варіантом Ів, незалежно від особливостей проведення реакції як в розчинах, так і на поверхні твердих матеріалів.

Таким чином, взаємне окислення-відновлення іона металу з органічними реагентами зумовлює високу селективність реакції і може бути покладено в основу відповідної СФМ методики його визначення, яка не вимагає попередніх стадій маскуванню або відділення супутніх іонів і макрооснови аналізованого зразка.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Методика спектрофотометричного визначення хрому(VI) з кармоазином (за розробками кафедри)

Метод заснований на взаємодії хроматів і біхроматів в кислому середовищі з кармоазином (КАН) з утворенням комплексної сполуки кармоазонату хрому(III) (КАН-Cr(III)), забарвленої у фіолетовий колір, згідно з нижче наведеною реакцією. Умови комплексоутворення: рН 2, кип'ятіння на водяній бані впродовж 10-15 хвилин. Межа визначення 0,43 мкг/мл.



де HR^{2-} – кармоазин; RO^3 – кармоазон.

Найбільш заважає визначенню ферум, присутність якого припустима у кількості, що не перевищує кількості хрому. При великих концентраціях феруму синій відтінок на червоному фоні

слабшає або зовсім не з'являється. Присутність значних кількостей іонів K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , а також Mo^{VI} хоч і викликають зменшення інтенсивності синього відтінку, проте вміст цих компонентів по відношенню до визначаємої кількості хрому все ж може бути великим. Ванадат, як й інші зазначені окисники, послаблює забарвлення, окислюючи барвник. Іони Cl^- , SiO_3^{2-} , NO_3^- в помірних кількостях припустимі; при великому вмісті іон NO_3^- також окислює барвник.

Реактиви:

1. *Стандартний розчин кармоазину (КАН).* Готують розчиненням 0,502 г сухого кармоазину (ч. д. а., Na-форма) в дистильованій воді, доводять об'єм при 20 °С до 100 мл. Отриманий розчин містить $1 \cdot 10^{-2}$ моль кармоазину в 1 л.
✓ *Робочий розчин I кармоазину:* 3,5 мл стандартного розчину КАН переносять в колбу на 500 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Отриманий розчин містить $7 \cdot 10^{-5}$ моль кармоазину в 1 л.
✓ *Робочий розчин II кармоазину:* 10 мл робочого розчину кармоазину I переносять в колбу на 50 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Отриманий розчин містить $14 \cdot 10^{-6}$ моль кармоазину в 1 л.
2. *Основний стандартний розчин хрому(VI) ($C_{Cr(VI)} = 1000$ мкг/мл) (I).* Готують розчиненням 0,2830 г $K_2Cr_2O_7$, який був висушений при 105 °С, у бідистильованій воді і доводять об'єм при 20 °С до 1000 мл. В 1 мл міститься 1000 мкг Cr(VI).
Робочий розчин хрому(VI) ($C_{Cr(VI)} = 100$ мкг/мл) (I). Готують розведенням основного стандартного розчину (I): в мірну колбу на 50 мл вносять аліквотну кількість 5 мл (1000 мкг/мл) та доводять до мітки.
✓ *Робочий розчин хрому(VI) ($C_{Cr(VI)} = 5$ мкг/мл) (II).* Готують розведенням основного стандартного розчину (I): в мірну колбу на 1000 мл вносять аліквотну кількість 5 мл (100 мкг/мл) та доводять до мітки.
3. Розчини сульфатної кислоти (х. ч.): 36 н, 5 н.

Виконання роботи

Побудова градувального графіку. В ряд мірних колб об'ємом 50 мл вносять 4,3 – 5,0 – 7,5 – 10,0 – 12,5 мл робочого розчину хрому(VI) (5 мкг/мл), що відповідає концентрації хрому(VI) 0,43 – 0,50 – 0,75 – 1,00 – 1,25 мкг/мл. Потім додають до відповідної колби 4,2 – 4,8 – 7,2 – 9,6 – 12,0 мл робочого розчину кармоазину (151,6 мкг/мл),

доводять рН до 2 розчином 5 н сульфатної кислоти, контролюючи на іонімірі ЕВ-74, доводять об'єм бідистильованою водою до мітки і перемішують. Витримують на водяній бані протягом 10–15 хвилин. Охолоджують до кімнатної температури. Через 5-10 хв вимірюють оптичну густину при $\lambda = 620$ нм в кюветах з товщиною оптичного шару 5 см по відношенню до розчину кармоазину тієї ж концентрації. Будують градувальний графік в координатах оптична густина (А) – концентрація хрому(VI) ($C_{Cr(VI)}$, мкг/мл). Шляхом обробки отриманої залежності за рівнянням виду $y = a + bx$ (де a , b – параметри прямої, які знаходять за допомогою Office додатку Microsoft Excel) встановлюють чисельні значення параметрів a та b . Концентрацію хрому(VI) в аналізованому розчині розраховують, використовуючи відповідне рівняння апроксимації.

Хід визначення хрому(VI). В мірну колбу об'ємом 50 мл вміщують такий об'єм аналізуємої проби води, щоб в ньому було від 0,2 до 1,5 мкг хрому(VI), приливають 9 мл кармоазину ($7 \cdot 10^{-5}$ моль/л); доводять рН до 2 розчином 5 н кислоти, контролюючи на іонімірі ЕВ-74, доводять об'єм бідистильованою водою до мітки і перемішують. Витримують на водяній бані протягом 10–15 хвилин. Охолоджують до кімнатної температури. Через 5-10 хв вимірюють оптичну густину при $\lambda = 620$ нм в кюветах з товщиною оптичного шару 5 см по відношенню до розчину кармоазину тієї ж концентрації. Вміст хрому (мкг) знаходять по відповідному градувальному графіку.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Спектрофотометричне визначення мангану з кармоaziном у білих винах (за розробками кафедри)

Спектрофотометричні дослідження редокс-системи Mn(VII) – КАН в широкому діапазоні рН (0÷12) дозволили встановити, що взаємодія компонентів у розчині супроводжується значним гіпсохромним зсувом, зникають власні смуги світлопоглинання,

характерні для КАН при 530 нм, дуплет MnO_4^- при 528 нм і 548 нм, та виникають нові хвилі поглинання, інтенсивність і положення яких у спектрі пов'язана з рН середовища: в кислому середовищі (рН 2) основна смуга світлопоглинання при $\lambda_{\text{макс}}$ 370 нм, а для розчинів з рН 6 – $\lambda_{\text{макс}}$ 430 нм.

Реактиви та обладнання:

1. Вина: ТОВ «Промислово-торгова компанія Шабо», Україна. «Шабо Шардоне»: вино натуральне, ординарне, виноградне, столове, сухе, біле, світло-солом'яного кольору, холодного розливу – вино без теплової обробки. ОАО «Коблево», Україна. «Коблево Шардоне»: вино виноградне, столове, сухе, біле.
2. Водний розчин кармоазину (КАН), $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Готують розчиненням 0,458 г сухого кармоазину (ч. д. а., Н-форма) в дистильованій воді, доводять об'єм при 20 °С до 100 мл.
3. Водний розчин мангану(VII) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням 0,79 г KMnO_4 (ч. д. а.) у дистильованій воді і доводили об'єм до 500 мл.
4. Водні розчини сульфатної кислоти та лугу ($C \approx 0,1 \div 1$ М). Готують шляхом розбавлення $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ і розчинення $\text{NaOH}_{\text{сухого}}$.
5. Персульфат калію (сух).
6. Нітрат срібла (0.05 моль/л).
7. Нітратна кислота (0.3 моль/л).
8. Фосфорна кислота (0,1 моль/л).
9. Електрична плитка.

Виконання роботи

Побудова градувального графіку. В два ряди мірних колб об'ємом 50 мл вносили по 0.25; 0.5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 мл розчину Mn(VII) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), у кожній з яких встановлювали рН 2 і рН 6. Через 10 хв в кожену колбу додавали по 1 мл розчину кармоазину ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Паралельно готували розчини контрольних проб, в яких містилися усі допоміжні компоненти окрім Mn(VII) . Розчини доводили до 50 мл дистильованою водою і перемішували. Через 10 хв вимірювали оптичну густину розчинів при $\lambda_{\text{макс}}$ 370 нм для розчинів з рН 2 або $\lambda_{\text{макс}}$ 430 нм для розчинів з рН 6.

Хід аналізу. Для переводу іонів $Mn(II)$ в $Mn(VII)$ в термостійкі стакани відбирали по 3 мл досліджуваного вина, в кожному з яких додавали по 0,5 г персульфату калію, 0,5 мл нітрату срібла (0,05 моль/л), 5 мл нітратної кислоти (0,3 моль/л), 5 мл фосфорної кислоти (0,1 моль/л) і кип'ятили на електроплиті (15-20 хв). В отриманих розчинах встановлювали рН 2 або рН 6. Через 10 хв в кожному колбу додавали по 1 мл розчину кармоазину ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Паралельно готували розчини контрольних проб, які містять усі компоненти, окрім $Mn(VII)$. Розчини доводили до 50 мл дистильованою водою і перемішували. Через 10 хв вимірювали оптичну густину розчинів при $\lambda_{\text{макс}}$ 370 нм для розчинів з рН 2 або $\lambda_{\text{макс}}$ 430 нм для розчинів з рН 6. Отримані результати вносили в таблицю.

Результати визначення мангану у винах (n=3; P=0.95)

Столове біле сухе вино			Знайдено $x \pm \Delta x$, мкг/мл	S_r , %
Шабо Шардоне	КАН	рН 2		
		рН 6		
	MnO_4^{-*}			
Коблево Шардоне	КАН	рН 2		
		рН 6		
	MnO_4^{-*}			

* - результати з методу добавок

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

Спектрофотометричне визначення ванадію з кармоaziном у kwasолі (за розробками кафедри)

Методом електронної спектрофотометрії встановлено, що при взаємодії $V(V)$ з КАН у водному розчині в присутності 1 н H_2SO_4 (рН 0) спостерігається гіпсохромний зсув основної аналітичної смуги реагенту ($\lambda_{\text{макс}}$ 530 нм) з утворенням нової, інтенсивної смуги при

365 нм. Результати редокс-метричного титрування водного розчину V(V) розчином КАН, вказують на значну зміну окисно-відновного потенціалу хімічної системи, що свідчить про протікання окисно-відновної реакції між компонентами, що реагують. При цьому ванадій(V) відновлюється до ванадію (III), а КАН окислюється до азоксисполуки (кармоазона), з подальшим їх зв'язуванням в міцний комплекс складу 1:3.

Реактиви та обладнання:

1. Водний розчин кармоазину (КАН), $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Готують розчиненням 0,458 г сухого кармоазину (ч. д. а., Н-форма) в дистильованій воді, доводять об'єм при 20 °С до 100 мл.
2. Стандартний розчин ванадію(V) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням 0,117 г NH_4VO_3 «х. ч.», у 5 мл азотної кислоти (12 н) і доводили об'єм дистильованою водою при 20 °С до 100 мл. Точну концентрацію іонів ванадію(V) встановлювали титриметричним методом.
3. Водні розчини сірчаної кислоти та луку ($C \approx 0,1 \div 1$ М). Готують шляхом розбавлення $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ і розчинення $\text{NaOH}_{\text{сухого}}$.
4. Органічний розчинник – спирт етиловий (96 %).
5. Іономір універсальний ЕВ-74.
6. Електрична плитка.
7. Спектрофотометр СФ-56.
8. Муфельна піч "РЕМ" 2/87.

Виконання роботи

Градувальний графік

В ряд термостійких стаканів на 50 мл вносять 0,5-1-1,5-2-2,5-3-3,5 мл розчину ванадію(V) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в кожному з яких встановлюють рН 0, потім додають по 15 мл розчину КАН $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л та знову корегують рН 0. Нагрівають на електричній плитці протягом 40 хв. Розчин переносять в ряд мірних колб на 50 мл, додають по 12,5 мл етилового спирту, доводять об'єм дистильованою водою і перемішують. Вимірюють оптичну густину в діапазоні λ 250÷500 нм, по відношенню до відповідної концентрації КАН. Будують графік залежності у координатах $A = f(C_M)$.

Методика пробопідготовки

Відібрану квасолу подрібнюють в електричній кавомолці і зневоднюють у сушильній шафі до сталої ваги при $t = 110 \div 120$ °С протягом 30-60 хв, наважку висушеної квасолі ($m = 10$ г) озолують та прожарюють у муфельній печі при 700 °С протягом 5 годин. Отриманий оксидний залишок розчиняють у 15-30 мл «царської горілки». Отриманий істинний розчин переносять в мірну колбу, доводять об'єм дистильованою водою до 50 мл та перемішують.

Хід аналізу

В термостійкий стакан на 50 мл вносять 0,5 мл розчину аналіту, встановлюють рН 0, додають 2 мл КАН, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, через декілька хвилин корегують рН 0 та нагрівають протягом 40 хв. на електричній плитці. Отриманий розчин переносять в мірну колбу, додають 12,5 мл етилового спирту, доводять об'єм дистильованою водою до 50 мл та перемішують. Вимірюють оптичну густину в діапазоні $\lambda_{\text{макс}}$ 250÷500 нм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину, товщина кювети 10 мм. Вміст ванадію у розчині визначають по градуювальному графіку та за методом стандартних добавок.

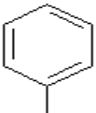
Результати визначення ванадію у квасолі (n=3; P=0.95)

Зразок / вміст ванадію	Супутні іони	Знайдено $x \pm \Delta x$, мкг/мл	S_r, %
Квасоля 190 – 300 мкг/100 г	K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Co, Mn , Cu, Mo, Ni, Se , Ti, Zn, Cr , F, I		
		*	*

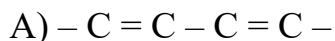
* – результати з методу добавок

Питання для самоконтролю

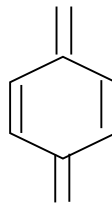
1. Органічний реагент це – ...
2. Для утворення хелатів органічний ліганд повинен бути.....
3. Для відкриття яких іонів використовують диметилгліоксим?
4. Вкажіть угруповання, які називають функціонально-аналітичними.
5. Вкажіть групи атомів, які є солеутворюючими.
6. Які групи є хромофорами?
7. Скільки членів у циклі повинні містити найбільш міцні комплексні сполуки згідно з правилом Чугаєва?
8. Які органічні реагенти утворюють з іонами металів хелати?
9. Що є недоліками органічних реагентів?
10. Реагент диметилгліоксим за гіпотезою аналогій взаємодіє з іонами Ni^{2+} приблизно при тих же умовах, при яких з іонами Ni^{2+} утворюється комплексз яким неорганічним лігандом?
11. У чому полягає цінність гіпотези аналогій?
12. Ідея гіпотези аналогій полягає в.....
13. Переваги органічних реагентів в методі гравіметрії...
14. Який метод в титриметрії заснований на реакціях утворення хелатів?
15. Що таке Трилон Б?
16. Яка група атомів Трилону Б утворює з іонами металу координаційний зв'язок?
17. Якими індикаторами визначають точку стехіометричності у комплексонометрії?
18. Назвіть металохромні індикатори.
19. Зміна кольору кислотно-основного індикатору залежить від:
20. Скільки повинно дорівнювати число супряжень у молекулі органічної сполуки, щоб її забарвлення знаходилось у видимій області спектру?

21. При прямому комплексонометричному титруванні забарвлення розчину змінюється, тому що в кінцевій точці титрування протікає реакція....
22. ОАР фероїн використовується в методі окисно-відновлювального титрування в якості ____.
23. Формула хелату ферум(ІІІ) с аніоном етилендіамінтетраоцетової кислоти.....
24. Органічний реагент це –
- А) органічна сполука, яка в результаті хімічної взаємодії дозволяє виявити або кількісно визначити іони внаслідок утворення продуктів або внаслідок отримання аналітичного ефекту;
 - Б) органічна сполука, яка в результаті хімічної взаємодії дозволяє виявити молекули з великою молекулярною масою, внаслідок отримання аналітичного ефекту;
 - В) органічна сполука, яка в результаті хімічної взаємодії дозволяє виявити органічні ліганди;
 - Г) органічна сполука, яка в результаті хімічної взаємодії дозволяє виявити органічні речовини в розчинах.
25. Для утворення хелатів органічний ліганд повинен бути:
- А) полідентатним;
 - Б) донорним;
 - В) монодентатним;
 - Г) акцепторним.
26. Для відкриття яких іонів використовують диметилгліоксим?
- А) Hg^{2+} , Pb^{2+}
 - Б) Mn^{2+} , Zn^{2+}
 - В) Ni^{2+} , Fe^{2+}
 - Г) Ni^{2+} , Co^{2+}
27. Вкажіть угруповання, які називають функціонально-аналітичними:
- А) $\begin{array}{c} \text{— C — C —} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{NOH} \end{array}$
 - Б) 
 - В) $\text{— C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} -$
 - Г) $\text{— N} = \text{O}$
28. Вкажіть групи атомів, які є солеутворюючими:
- А) — CH_3
 - Б) — OH
 - В) — COOH
 - Г) — NO

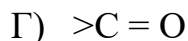
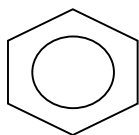
29. Які з наведених груп є хромофорами?



В)



Б)



30. Скільки членів у циклі повинні містити найбільш міцні комплексні сполуки згідно з правилом Чугаєва?

А) 3; 4;

В) 5; 4;

Б) 6; 7;

Г) 5; 6;

31. Які органічні реагенти утворюють з іонами металів хелати?

А) магнезон;

В) винна кислота;

Б) родизонат натрію

Г) 8-оксихінолін;

32. Органічні реагенти часто утворюють інтенсивно забарвлені комплекси, що часто використовують в:

А) екстракційних методах;

Б) спектральних методах;

В) титриметричних методах;

Г) сорбційних методах.

33. Недоліками органічних реагентів:

А) стійкі в розчинах;

Б) погано розчинні у спирті;

В) мають велику молекулярну масу;

Г) нестійкість в сухому вигляді та розчині.

34. Реагент диметилгліоксим за гіпотезою аналогій взаємодіє з іонами Ni^{2+} приблизно при тих же умовах, при яких з іонами Ni^{2+} утворюється комплекс з:

А) H_2S

Б) H_2O

В) NH_3

Г) магнетон.

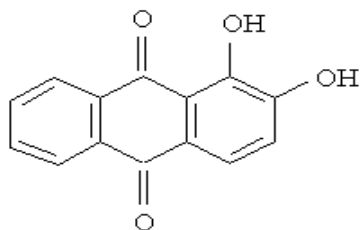
- 35.** Цінність гіпотези аналогій у тому, що
- А) вона дозволяє вибрати необхідний неорганічний реагент
 - Б) завдяки їй можна передбачити характер аналітичних реакцій з ОР
 - В) завдяки ній можна провести аналогію між умовами здійснення реакцій з органічними та неорганічними реагентами
- 36.** Ідея гіпотези аналогій полягає в
- А) співставленні реакцій органічних реагентів з іонами металів з реакціями цих іонів з NaOH , HCl і H_2O
 - Б) співставленні умов протікання реакцій органічних реагентів з іонами металів з реакціями цих іонів з H_2O , H_2S і NH_3
 - В) аналогією реакцій органічних реагентів з іонами металів з реакціями кислотно-основної взаємодії
 - Г) аналогією реакцій органічних реагентів з іонами металів з гетерогенними реакціями
- 37.** Переваги органічних реагентів в методі гравіметрії:
- А) сполуки з органічними реагентами мають низьку температуру плавлення;
 - Б) сполуки з органічними реагентами мають велику молекулярну масу;
 - В) сполуки з органічними реагентами мають малу густину;
 - Г) сполуки з органічними реагентами мають високу температуру плавлення.
- 38.** Який метод в титриметрії заснований на реакціях утворення хелатів?
- А) комплексонометрія
 - Б) редоксометрія
 - В) метод осадження
 - Г) гравіметрія
- 39.** Що таке трилон Б?
- А) комплексна сполука
 - Б) етилендіамінтетраоцтова кислота
 - В) похідна амінополікарбонової кислоти
 - Г) сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти
- 40.** Яка група атомів трилону Б утворює з іонами металу координаційний зв'язок?
- А) $-\text{COOH}$
 - Б) $-\text{COONa}$
 - В) $-\text{N} =$
 - Г) $-\text{CH}_2 -$
- 41.** Якими індикаторами визначають точку стехіометричності у комплексонометрії?

- А) redox-індикатори
Б) адсорбційні індикатори
В) металохромні індикатори
Г) кислотно-основні індикатори

42. Вказати металохромні індикатори.

- А) флуоресцеїн, еозин
Б) фенолфталеїн, лакмус
В) дифеніламін, крохмаль
Г) еріохром чорний Т, мурексид

43. Назва органічного реагенту



- А) 8-оксихінолін
Б) дитизон
В) еріохром чорний Т
Г) алізарин

44. Зміна кольору кислотно-основного індикатору залежить від:

- А) концентрації реагуючих речовин
Б) температури
В) появи супряжених подвійних зв'язків
Г) від зміни рН розчину під час титрування

45. Які з нижче перерахованих груп є антиауксохромними групами:

- А) зменшують інтенсивність забарвлення ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$)
Б) збільшують інтенсивність забарвлення ($-\text{F}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$)
В) змінюють хімічні показники, наприклад – розчинність ($-\text{Cl}^-$, $-\text{Br}^-$, $-\text{I}^-$)
Г) гетероатоми з неподільною електронною парою.

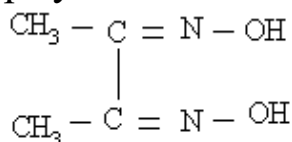
46. Скільки повинно бути число супряжень в молекулі органічної сполуки, щоб її колір знаходився в видимій області :

- А) Не менше 10
Б) Не менше 6
В) Не менше 5
Г) Наявність одної або 2 хромофорних і ауксохромних груп обумовлюють появу кольору в видимій області.

47. В області стрибка титрування на кривій комплексометричного титрування при прямому способі титрування відбувається

- А) різка зміна рН розчину
- Б) різке зменшення концентрації металу, що титрують
- В) різке збільшення концентрації металу, що титрують
- Г) різке збільшення концентрації титранту
- Д) перехід індикатору в вільну форму

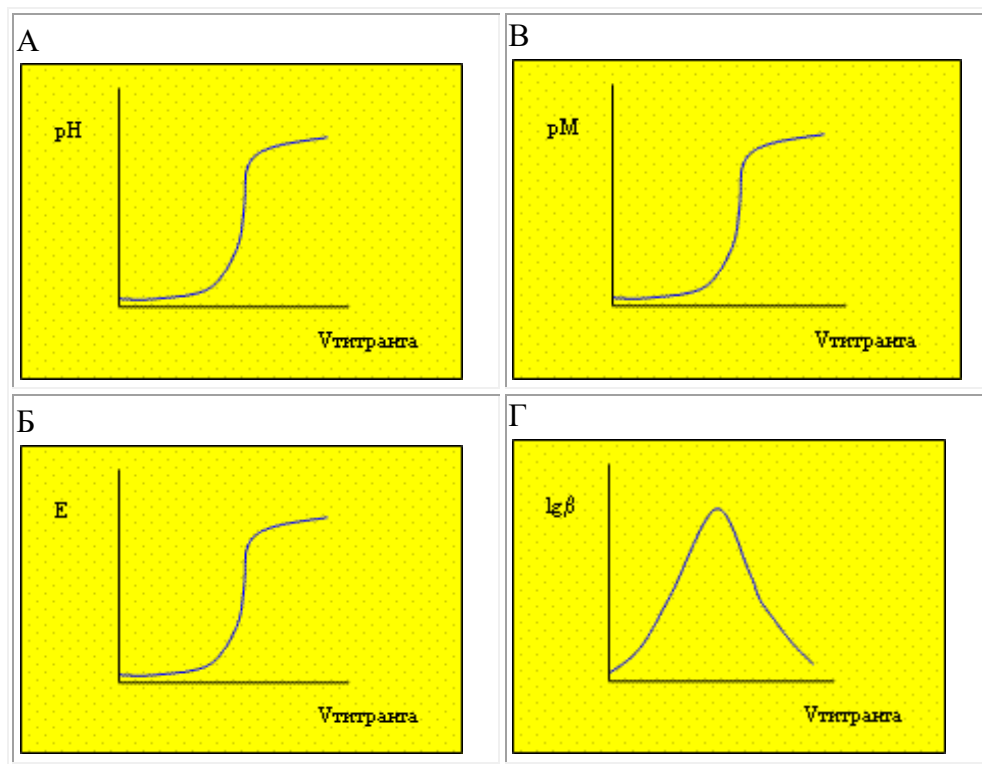
48. Органічний реагент, формула якого



використовується для ідентифікації іонів

- А) Ca^{2+} Б) Al^{3+} В) Ni^{2+} Г) Fe^{3+} Д) Mg^{2+}

49. Крива комплексометричного титрування



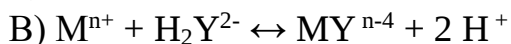
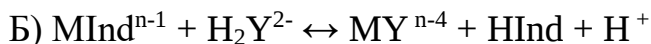
50. Який ефект спостерігається при наявності в органічній молекулі полярних циклічних структур (хіноїдних структур і т. д.) з донорними атомами:

- А) зменшення інтенсивності кольору.
- Б) гіпсохромний зсув спектральної полоси.

В) більш глибокий батохромний зсув.

Г) правильна відповідь – А и Б .

51. При прямому комплексонометричному титруванні колір розчину змінюється, тому що в кінцевій точці титрування відбувається реакція



52. Органічні аналітичні реагенти в аналітичній хімії використовуються в якості:

А) індикаторів

Б) титрантів

В) буферних розчинів

Г) реагентів-осаджувачів

Д) маскуючих агентів

Е) реагентів в якісному аналізі

Ж) реагентів для створення іонної сили розчинів

53. Власне забарвлення ОАР обумовлене

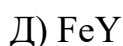
А) σ - σ^*

В) π - π^*

Б) n - σ^*

Г) електронні переходи

54. Формула хелату ферум(III) з аніоном етилендіамінтетраоцетової кислоти Y.



55. Знайдіть співвідношення, якими органічними реагентами можна виявити наступні катіони:

А) Na-родизонат

1) Hg^{2+}

Б) 8-оксихінолін

2) Fe^{3+}

В) дифенілкарбазид

3) Pb^{2+}

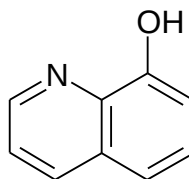
Г) сульфосаліцилова кислота

4) Al^{3+}

Установіть відповідність

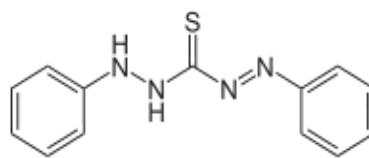
А. Дитизон

1)



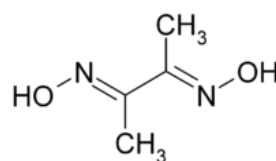
Б. 8-оксихінолін

2)



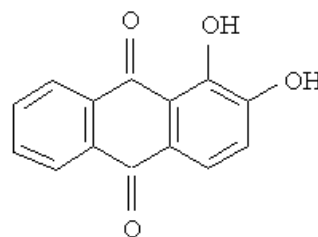
В. Диметилглюксим

3)



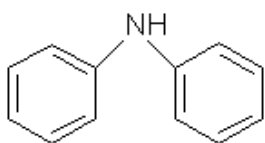
Г. Алізарин

4)



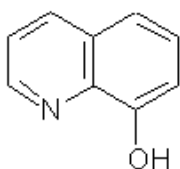
57. Установити відповідність

1.



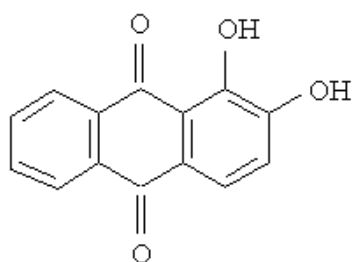
☐ А. 8-гідроксихінолін

2.



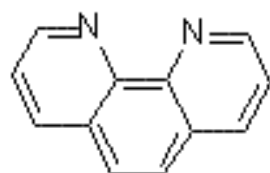
☐ Б. 1,10-фенантролін

3.



☐ В. Дифеніламін

4.

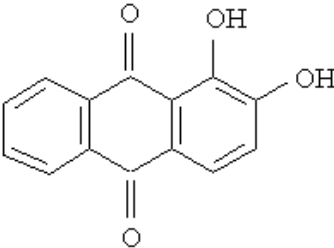
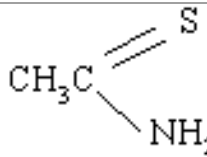
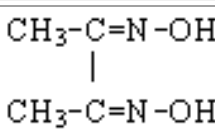


☐ Г. Алізарин

58. Відповідність між назвою ОАР та методом, в якому вони використовуються

Метод хімічного аналізу	Назва ОАР
1. Кислотно-основне титрування	А) 8-гідроксихинолін
2. Комплексонометрія	Б) Фенолфталеїн
3. Гравіметрія	В) Етилендіамінтетраоцетова кислота
4. Спектрофотометрія	Г) ксиленоловий оранжевий
	Д) Еріохромовий чорний Т
	Е) Диметилглюксим
	Ж) Алізарин

58. Відповідність між органічними та неорганічними реагентами за гіпотезою аналогій

Органічні реагенти	Неорганічні реагенти
1. 	А) H_2O
2. 	Б) NH_3
3. 	В) H_2S
	Г) NaOH

60. Внутрішньокмплесні сполуки –

- А) утворюються, при приєднанні ФАГ до деяких органічних речовин
- Б) утворюються, при взаємодії іонів металів з молекулами деяких неорганічних речовин

69. В якому середовищі іони Ca^{2+} взаємодіють з органічними реагентами типу ROH . Для відповіді використовуйте гіпотезу аналогій.
- А) у кислому
 - Б) у нейтральному
 - В) у лужному
 - Г) не залежить від кислотності.
70. Згідно з гіпотезою аналогій органічні реагенти типу R-NH- повинні взаємодіяти з іонами
- А) Al^{3+} Б) Ni^{2+} В) Ca^{2+} Г) Fe^{3+}
71. У якому співвідношенні взаємодіють катіони металів з трилоном Б?
- А) в залежності від заряду катіонів
 - Б) не залежить від заряду катіонів і завжди проходить у співвідношенні 1:1
 - В) в залежності від радіусу катіонів
 - Г) в залежності від кількості протонів, які заміщуються під час реакції
72. Який механізм зміни кольору реакційної суміші при титруванні катіонів металів трилоном Б з індикатором еріохромом чорним Т?
- А) руйнування нестійкого комплексного іону, утвореного катіоном металу з індикатором
 - Б) утворення більш стійкого комплексного іону катіону металу з трилоном Б
 - В) зміна кольору індикатору в залежності від pH
 - Г) руйнування комплексного іону в присутності іонів водню, які перейшли у розчин.

III. САМОСТІЙНА РОБОТА СТУДЕНТІВ

3.1. Погодинний план самостійної роботи

	Тематика	Кількість годин
1.	Органічні реагенти, що вступають в реакції окислення-відновлення	6
2.	Органічні реагенти, що містять тіольну та тіонову групи. Аналітична здатність та характеристика реагентів, що містять ці групи. Здатність сульфуру вступати до реакцій комплексоутворення з металами. Приклади реагентів, що найбільш часто застосовуються у практиці аналізу: тіосечовина, фенілтіосечовина, дифенілтіосечовина, дитіокарбамінати. Дитизон та дитизонати металів. Використання реагентів з тіольною та тіоною групою у практиці аналізу	6
3.	Поверхнево-активні речовини (ПАР) і їх аналітичне застосування (титриметрія, спектрофотометрія, полярографія). Принципи модифікації полідентатних хромофорних органічних реагентів за допомогою ПАР та зміна їх спектрофотометричних характеристик. Комплексоутворення іонів металів III-VI груп з модифікованими органічними лігандами	6
4.	Органічні реагенти в ваговому аналізі	6
5.	Органічні реагенти в об'ємному аналізі	6
6.	Органічні реагенти в спектрофотометричному аналізі	6
7.	Органічні реагенти в полярографії	6
8.	Органічні реагенти в хроматографії	6
9.	Фенантролін і його похідні сполуки	4
10.	Оксими. Вагове визначення нікелю та паладію	4
11.	Саліцилальдоксим як реагент на перехідні метали	4
12.	Оксихінолін і його похідні – універсальні реагенти. Особливості та переваги використання в аналітичній хімії	4
13.	Органічні кислоти як реагенти для визначення металів. Привести приклади	4
14.	Дикетони і хелатні комплекси з перехідними металами	4
	Всього 72 години	

3.2. Перелік тем до навчально-дослідного проекту

1. Органічні реагенти та їх застосування в аналітичній хімії. Основні області застосування органічних реагентів у неорганічному аналізі та переваги їх використання перед неорганічними реагентами.
2. Систематизація аналітичних реагентів. Класифікація по Ф. Файглю і по Кульбергу.
3. Поняття про ФАГ: солеутворюючі і комплексоутворюючі, їх розташування в органічній молекулі. Вплив структури молекули на властивості органічних реагентів, роль замісників і хромофорних груп.
5. Межі виявлення реакцій при використанні органічних реагентів. Вплив розчинників і рН на чутливість реакцій. Вибірковість і специфічність. Способи підвищення чутливості реакцій з органічними реагентами. Дія гідрофобних, гідрофільних і нейтральних замісників.
6. Поглинання світла молекулами органічних сполук. Деякі положення теорії кольоровості органічних реагентів. Зв'язок між будовою та забарвленням органічних реагентів. Хромофорні та ауксохромні групи органічних реагентів (на прикладі трифенілметанових барвників і гетероциклічних сполук).
7. Поверхнево-активні речовини (ПАР) і їх аналітичне застосування (титриметрія, спектрофотометрія, полярографія). Принципи модифікації полідентатних хромофорних органічних реагентів за допомогою ПАР та зміна їх спектрофотометричних характеристик.
8. Органічні реагенти, що вступають в реакції окислення-відновлення.
9. Барвники, що містять гідроксильні групи. Похідні 1,2-диоксіантрахінону (алізарин, алізарин S). Оксифлаволи (морин, кверцетин, рутин). Похідні 2,3,7-триокси-6-флуоронолу та інші похідні ксантенового ряду барвників. о-Диоксихроменололи.

10. Нітрогенвмісні органічні реагенти. Реактиви, що містять амонійний нітроген та нітросо-групу. Реактиви типу арсеназо та торону.
11. Гетероциклічні нітрогенвмісні сполуки. Аналітична характеристика сполук, що містять амонійний нітроген: оксихінолін, та його галоїд-похідні. Використання цих реагентів у ваговому та колориметричному методах аналізу.
12. Константи іонізації і спектри поглинання реагентів (на прикладі триоксифлуоронів і о-диоксихромінілів). Використання їх іонно-молекулярних форм у хімічному аналізі (титриметрія, фотометрія).
13. Органічні реагенти, що містять тіольну та тіонову групи. Аналітична здатність та характеристика реагентів, що містять ці групи. Здатність сульфур вступати до реакцій комплексоутворення з металами.

3.3. Перелік питань для підсумкового опитування до заліку (усне опитування)

1. Органічні реагенти та їх застосування в аналітичній хімії. Основні області застосування органічних реагентів у неорганічному аналізі та переваги їх використання перед неорганічними реагентами.
2. Систематизація аналітичних реагентів. Класифікація по Ф. Файглю і по Кульбергу.
3. Поняття про ФАГ: солеутворюючі і комплексоутворюючі, їх розташування в органічній молекулі. Вплив структури молекули на властивості органічних реагентів, роль замісників і хромофорних груп.
 - a. Межі виявлення реакцій при використанні органічних реагентів. Вплив розчинників і рН на чутливість реакцій. Вибірковість і специфічність. Способи підвищення чутливості реакцій з органічними реагентами. Дія гідрофобних, гідрофільних і нейтральних замісників.

4. Поглинання світла молекулами органічних сполук. Деякі положення теорії кольоровості органічних реагентів. Зв'язок між будовою та забарвленням органічних реагентів. Хромофорні та ауксохромні групи органічних реагентів (на прикладі трифенілметанових барвників і гетероциклічних сполук).
5. Поверхнево-активні реагенти (ПАР) і їх аналітичне застосування (титриметрія, спектрофотометрія, полярографія). Принципи модифікації полідентатних хромофорних органічних реагентів за допомогою ПАР та зміна їх спектрофотометричних характеристик.
6. Основні аналітичні характеристики комплексів органічних сполук типу оксикислот та поліфенолів з іонами металів.
7. Барвники, що містять гідроксильні групи. Похідні 1,2-диоксіантрахінону (алізарин, алізарин S). Оксифлавіони (морин, кверцетин, рутин). Похідні 2,3,7-триокси-6-флуорону та інші похідні ксантенового ряду барвників. о-Диоксихроменоли.
8. о-Диоксихроменоли. Загальна аналітична характеристика о-диоксихроменолів. Окремі представники о-диоксихроменолів: диметильні, дифенільні похідні. Їх використання з метою визначення полівалентних іонів: молібдену, цирконію, титану, індію. Синтез та застосування о-диоксихроменолів з наявністю сильнокислотних груп. Механізм взаємодії з іонами металів.
9. Основні реакції з органічними реагентами, за допомогою яких можна визначити катіони I і II аналітичних груп. Основні методи визначення аніонів з використанням органічних реагентів. Реакції солеутворення між неорганічними катіонами і аніонами з органічними реагентами.
10. Нітрогеновмісні органічні реагенти. Реактиви, що містять амонійний нітроген та нітрозогрупу. Реактиви типу арсеназо та торону.
11. Гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки. Аналітична характеристика сполук, що містять амінний нітроген: оксихінолін,

та його галоїд-похідні. Використання цих реагентів у ваговому та колориметричному методах аналізу.

12. Клас нітросполук – нітрозонафтол, нітрузо-*R*-сіль. Застосування цих реагентів з метою визначення та розділення іонів кобальту, заліза та ін. Реактиви групи купферону. Використання їх з метою розподілу іонів.
13. Триоксифлуорони. Характеристика триоксифлуоронів – похідних гідроксид-вмісних ксантенових барвників. Їх використання з метою фотометричного визначення елементів III і IV груп. *o*-Диоксихроміоли. Загальна аналітична характеристика. Їх використання з метою визначення полівалентних іонів. Реактиви, що містять нітроген. Властивості комплексів гетероциклічних азосполук. Типи комплексів.
14. Константи іонізації і спектри поглинання реагентів (на прикладі триоксифлуоронів і *o*-диоксихроміолів). Використання їх іонно-молекулярних форм у хімічному аналізі (титриметрія, фотометрія).
15. Синтез та хіміко-аналітичні властивості гетерециклічних нітрогенвмісних азосполук, що застосовуються для визначення іонів металів. Найважливіші представники гетероциклічних азосполук: піридинові, антипіринові, піримідинові, хіналінові, тіазольні, триазольні. Очищення та аналіз азосполук. Спектрофотометричні характеристики та константи іонізації азосполук.
16. Органічні реагенти, що містять тіольну та тіонну групи. Аналітична здатність та характеристика реагентів, що містять ці групи. Здатність сульфур у вступати до реакцій комплексоутворення з металами.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Burger K., Belcher R., Freiser H. Organic Reagents in Metal Analysis. International Series of Monographs in Analytical Chemistry. Pergamon, 2013. 268 p. ISBN 9781483160269
2. Ramesh Chandra, Snigdha Singh, Aarushi Singh. Organic Synthesis and Organic Reagents. – Arcler Press, 2020. – 307 p. ISBN 9781774078211
3. Kuang Lu Cheng, Keihei Ueno, Toshiaki Imamura CRC Handbook of Organic Analytical Reagents. CRC Press, 2019. 615 p. ISBN 9780367450212
4. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органічні реагенти в неорганічному аналізі. Київ.: Наукова думка, 1994. 256 с.
5. Алемасова А.С., Зайцев В.М., Єнальєва Л.Я., Щепіна Н.Д., Гождзінський С.М. Аналітична хімія : підручник для вищих навчальних закладів / Під ред. В.М. Зайцева. Донецьк: ДонНУ, 2009. 415 с.
6. Циганок Л.П., Бубель Т.О., Вишнікін А.Б., Вашкевич О.Ю. /За ред. проф. Л.П. Циганок. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник. Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. 252 с.
7. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; Навчальний конспект лекцій /В.В. Болотов, О. М. Свечнікова, М. Ю. Голік та ін.; За ред. проф. В. В. Болотова. Вінниця : Нова Книга, 2011. 424 с.
8. Козак, Я. Л.; Чернега, А. М.; Євсєєва, М. В., Панченко Т.І. Комплексні сполуки в хімічному аналізі та живих організмах. ВНТУ, 2014 <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/17975>

Навчальне видання

Рахлицька Олена Михайлівна
Щербакова Тетяна Михайлівна
Гузенко Олена Михайлівна

ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

до курсу
«Органічні реагенти в аналітичній хімії»
для студентів факультету хімії та фармації

В авторській редакції

Підп. до друку 13.12.2021. Формат 60x84/16
Ум.-друк. арк. 7,21. Наклад 17 пр.
Зам. № 2415.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua