

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

БЕЛОРУССКАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ

ПОСЛЕДИПЛОМНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

КАФЕДРА ГИГИЕНЫ И МЕДИЦИНСКОЙ ЭКОЛОГИИ

**ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В АНАЛИЗЕ  
ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Учебно-методическое пособие

Минск БелМАПО

2017

УДК 614.7:542:543-4(075.9)

ББК 51.20я73

П 76

Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия  
НМС Белорусской медицинской академии последипломного образования  
протокол № 9 от 20.12. 2016.

#### **Авторы:**

*С.Ф. Фурс*, доцент, к.х.н. кафедры гигиены и медицинской экологии  
*С.М. Лещев*, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии БГУ  
*Т.В. Башун*, доцент, к.х.н. кафедры гигиены и медицинской экологии  
*Л.Л. Бельшева*, зав. лабораторией химии пищевых продуктов НПЦ гигиены

#### **Рецензенты:**

кафедра общей гигиены БГМУ  
заведующий лабораторией микробиологии РУП «Научно-практический центр  
гигиены», доктор биологических наук, доцент Дудчик Н.В.

П 76      **Применение** органических реагентов в анализе объектов окружающей  
среды: учеб-метод. пособие /С.Ф. Фурс, С.М. Лещев, Т.В. Башун,  
Л.Л. Бельшева, – Минск: БелМАПО, 2017.- 38с.

ISBN 978-985-584-115-0

В учебно-методическом пособии в сжатой и обобщенной форме охарактеризованы основные классы органических реагентов, а также области и перспективы их применения в современной аналитической химии для анализа объектов окружающей среды.

Предназначено для врачей-лаборантов центров гигиены и эпидемиологии, а также специалистов испытательных лабораторий.

УДК 614.7:542:543-4(075.9)

ББК 51.20я73

**ISBN 978-985-584-115-0**

© Фурс С.Ф., Лещев С.М., [и др.], 2017

© Оформление БелМАПО, 2017.

## ВВЕДЕНИЕ

*Органические реагенты (ОР)* в настоящее время находят самое широкое и разнообразное применение в различных областях химического анализа. Они эффективно используются для обнаружения, разделения, концентрирования и определения ионов металлов и органических веществ. Для ОР характерны высокая избирательность и чувствительность аналитических реакций с их участием, возможность целенаправленного регулирования свойств ОР путем изменения их структуры с последующим выбором оптимального ОР. Вышеописанные достоинства ОР определяют большой интерес к ним и их применению в анализе.

Настоящее пособие преследует цель охарактеризовать основные классы ОР, а также области и перспективы их применения в современной аналитической химии и технологических процессах.

История использования ОР в химическом анализе имеет несколько этапов, самый продуктивный из которых охватывает период с начала XX века по настоящее время. Он характеризуется интенсивным развитием теории и практики применения ОР в аналитической химии, синтезом новых классов ОР и модификацией известных с целью улучшения их аналитических свойств. Одновременно происходит бурное развитие теории и практики жидкостной экстракции с применением ОР (особенно в послевоенные годы). Возрастают также требования к чувствительности и специфичности аналитических реакций, что стимулирует поиск новых ОР.

ОР имеют несомненные достоинства и значительные преимущества перед неорганическими. К числу их относятся:

- В ряде случаев *высокая селективность или специфичность аналитических реакций* с применением ОР (диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол).

- *Высокая чувствительность и соответственно низкий предел обнаружения* аналитических реакций с участием ОР. Это обусловлено высокой молекулярной массой ОР, большой интенсивностью окраски ОР и низкой растворимостью в воде их комплексов с ионами металлов.
- *Возможность целенаправленного управления свойствами ОР* путем изменения структуры их молекулы ОР или введения в нее заместителей. В частности, синтезированы многие тысячи ОР, позволяющие определять ионы металлов и органических веществ.

Отметим, что по механизму действия ОР, применяемые в различных областях аналитической химии, могут быть классифицированы следующим образом:

1. *Солеобразующие ОР*, такие, как органические кислоты, основания и их соли, которые играют чаще всего вспомогательную роль в анализе. Сюда относятся буферные смеси, кислотно-основные индикаторы, установочные вещества в объемном методе анализа. Это ацетаты, оксалаты, формиаты, фталаты, пиридин, метилоранж и др.

2. *Окислительно-восстановительные ОР*, такие, как бензидин, фенилантраниловая кислота, дифениламин и др., которые используются в качестве окислительно-восстановительных индикаторов, поскольку их окисленные и восстановленные формы различно окрашены.

3. *Синтетические ОР*, которые вступают в реакции синтеза с определяемым веществом, образуя чаще всего окрашенные продукты. Типичный пример – реактив Грисса, образующий с нитрит-ионами в кислой среде окрашенный в интенсивный розовый цвет азокраситель.

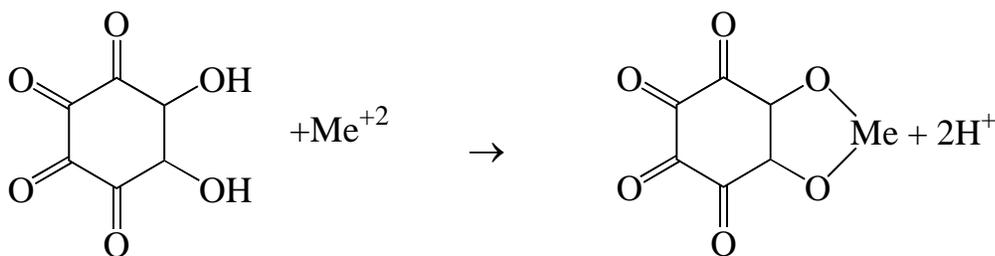
4. *Каталитические и адсорбционные ОР*, такие, как иониты, экстрагенты, а также комплексообразование. Взаимодействие с ионами металлов по типу комплексообразования является одним из наиболее ярких и характерных

примеров использования ОР в аналитической химии. В данном случае молекула органического реагента выступает в качестве лиганда. Одно из наиболее видных мест в аналитической химии занимают ОР, образующие *хелатные или циклические соединения с ионами металлов*.

## 1. Хелатные соединения ОР с ионами металлов

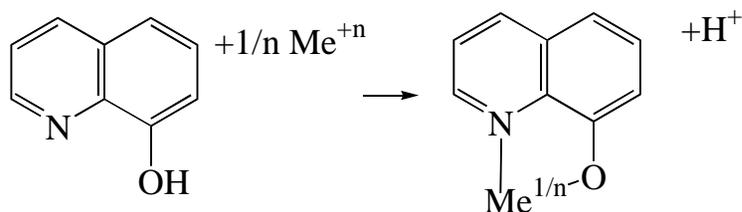
Необходимым условием образования хелата является наличие в молекуле ОР минимум двух солеобразующих или донорных центров. Первостепенным фактором, определяющим устойчивость хелатов наряду с наличием донорных групп, является размер цикла образующегося хелата. Установлено, что наиболее прочные циклы содержат 5-6 звеньев, а валентные углы в таких циклах близки к тетраэдрическому ( $109^\circ$ ). В некоторых случаях возможно образование четырех- и семичленных циклов, однако прочность их гораздо ниже, чем пяти- и шестичленных. Трехчленные циклы практически не образуются из-за высокой их напряженности. В частности, гидразин ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ) ведет себя как монодентантный лиганд. При оптимальном размере цикла хелат тем прочнее, чем больше циклов в его молекуле образуется (правило циклов Чугаева).

Природа связей в цикле может быть различной: от ионной до координационной. Ионные по природе хелаты образуют щелочноземельные металлы с родизонатом:



Примером хелатов с координационной связью являются диаминовые комплексы переходных металлов.

Очень часто в цикле присутствуют как ионная, так и координационная связь, например в оксихинолинах:

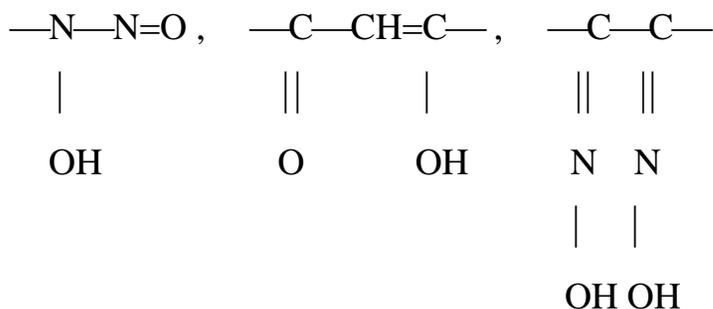


Хелаты, образуемые ОР, привлекают внимание пользователей своей яркой окраской, высокой молекулярной массой, низкой растворимостью в воде и особенно повышенной устойчивостью.

Повышенная устойчивость хелатов обусловлена тем, что полидентантный лиганд удерживается в координационной сфере металла за  $n$  мест, где  $n$  – дентантность лиганда.

Рассмотрим основные факторы, влияющие на устойчивость хелатов. Для того, чтобы хелат образовался, молекула ОР должна содержать несколько групп, непосредственно образующих солевые или координационные связи с атомом металла. Эти группы, получили название *функционально-аналитических (ФАГ)*.

Примеры этих групп:



При образовании комплексных соединений и хелатов, в частности, огромную роль играет природа атома металла и взаимодействующих с ним

лигандов. Известно, что при комплексообразовании главным фактором является электронное строение иона металла и лиганда. Предвидеть процесс комплексообразования и объяснять на качественном уровне его наблюдаемые закономерности позволяет *принцип жестких и мягких кислот и оснований* Льюиса-Пирсона (принцип ЖМКО, 1963 г.). Согласно этому принципу, катионы являются кислотами, анионы и донорные атомы – основаниями, а сам процесс комплексообразования рассматривается как кислотно-основной. При этом различают “жесткие” и “мягкие” кислоты и основания. Главным критерием “жесткости” или “мягкости” является поляризуемость внешних электронных оболочек атомов или ионов. Если электроны внешних оболочек имеют низкую энергию, а сами оболочки малополяризуемы, говорят о “жестких” кислотах и основаниях. Типичными примерами являются катионы  $s$  и некоторых  $p$  и  $d$  элементов ( $Al^{+3}$ ), ионы кислорода, фтора, азота. “Мягкие” кислоты и основания имеют высокие энергии внешних электронных оболочек и их высокие поляризуемости. Типичные примеры – это катионы переходных металлов ( $Hg^+$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ) и сера и галогенсодержащие лиганды ( $I$ ,  $S^{-2}$ ,  $SCN^-$ ).

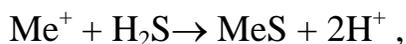
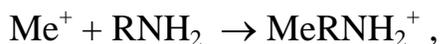
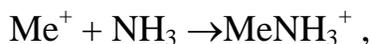
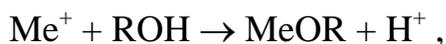
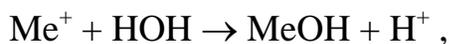
Выделяют также пограничный класс кислот и оснований, занимающий промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами и основаниями. Это катионы  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ , азот и хлорсодержащие лиганды.

Согласно принципу Льюиса-Пирсона “жесткие” кислоты образуют комплексы преимущественно с “жесткими” основаниями, а “мягкие” – с “мягкими”.

Отсюда следует, что органические реагенты на катионы “жестких” кислот должны иметь ФАГ с кислород- и азотсодержащими донорными атомами, а на катионы “мягких” кислот – с сера- и азотсодержащими атомами.

Принцип Льюиса — Пирсона хорошо дополняется *гипотезой аналогий В.И. Кузнецова*, который высказал мысль о существовании аналогии взаимодействия

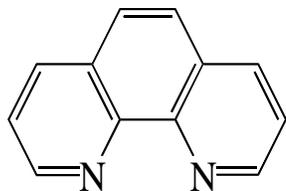
ионов металлов с водой, аммиаком, сероводородом, с одной стороны, и ОР – содержащими -ОН, -NH<sub>2</sub>, -SH группировки, с другой стороны:



Отсюда следует, что если ионы металлов подвержены гидролизу, то они хорошо образуют комплексы с ОР, ФАГ которых имеют в своем составе кислород; ионы, образующие аммиакаты, будут давать комплексы с ОР, имеющими в составе ФАГ азот; ионы, образующие наименее растворимые сульфиды, “предпочитают” ОР с серосодержащими ФАГ.

Гипотеза аналогий и принцип Пирсона-Льюиса имеют большое значение для целенаправленного синтеза ОР и выбора оптимального ОР.

Чтобы действие ОР проявлялось в достаточной степени, реагент должен содержать так называемые *аналитико-активные группы (ААГ)*, усиливающие аналитический эффект. Под усилением аналитического эффекта понимается увеличение интенсивности окраски хелата, уменьшение его растворимости в воде, увеличение устойчивости хелата при введении ААГ. Обычно ААГ – это углеводородные радикалы и донорные группы, обеспечивающие накачку электронной плотности на функциональные группы лиганда, что ведет к росту прочности координационной связи. Вышеприведенную ААГ содержит, например, фенантролин:



Помимо углеводородных радикалов, ААГ могут представлять собой следующие группы:  $-\text{OCH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2>\text{N}-$ ,  $\text{Cl}-$ ,  $\text{Br}-$ ,  $\text{I}-$  и другие электронодонорные группы.

Следует отметить, что введение вышеуказанных заместителей в молекулы ОР, как правило, увеличивает аналитический эффект. Например, увеличение размера углеводородного радикала ОР уменьшает растворимость хелата в воде. Точно также глубина окраски реагентов, образующих окрашенные комплексы с ионами металлов, увеличивается при введении в их молекулы электронодонорных заместителей. Наблюдаемое явление увеличения аналитического эффекта получило название *эффекта утяжеления*. Однако введение заместителей не является залогом увеличения аналитического эффекта. Часто введение заместителей дает обратный эффект, заключающийся в уменьшении прочности комплекса из-за стерических препятствий в координационной сфере металла, создаваемых объемными заместителями, несмотря на их выраженную донорную способность. Слишком большие углеводородные радикалы в молекулах ОР, в ряде случаев, сильно уменьшают растворимость самих реагентов в воде, что приводит к значительным неудобствам при работе с ними.

Таким образом, на устойчивость хелатов влияют *природа атома металла, лиганда и геометрия внутренней координационной сферы*. В ряде случаев на прочность хелата оказывают существенное влияние такие факторы, как возможность образования внутримолекулярной водородной связи в молекуле хелата, а также мезомерные эффекты в ней.

Что касается мезомерных эффектов, было замечено, что лиганды, имеющие донорные атомы, связанные с бензольными кольцами или находящиеся в них, зачастую дают с ионами металлов более прочные комплексы, чем лиганды, имеющие донорные атомы при алифатических радикалах.

В ацетилацетонатах и других хелатах, не имеющих ароматических колец в молекулах, но содержащих двойные связи в циклах, также возможно “выравнивание” электронной плотности в хелатном цикле, ведущее к выигрышу энергии резонанса и увеличению прочности комплекса.

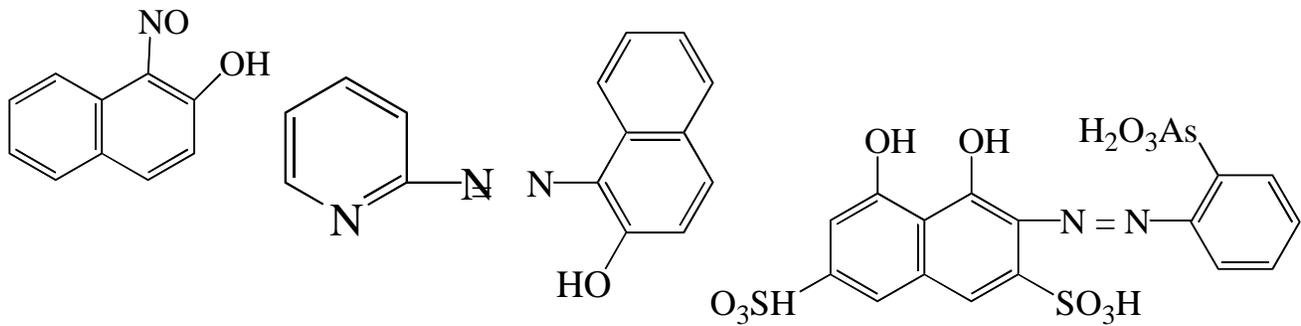
Таким образом, образование хелатных соединений зависит от множества факторов, важнейшими из которых являются *природа иона металла, ФАГ, наличие ААГ, размер цикла и геометрия внутренней координационной сферы хелата.*

## 2. Нейтральные хелаты и их применение в анализе

Хелаты могут быть классифицированы на *заряженные и нейтральные.* Классическим примером заряженных хелатов являются диаминные комплексы переходных металлов, в которых заряд хелата равен заряду металла. Нейтральные хелаты, или *внутрикомплексные соединения,* представляют собой частный случай хелатов, в которых заряд атома металла *полностью нейтрализован* зарядами лигандов. Такие хелаты образуются за счет двух типов связей: ионных и координационных. В молекулах ОР, образующих нейтральные хелаты, обязательно содержится два типа групп:

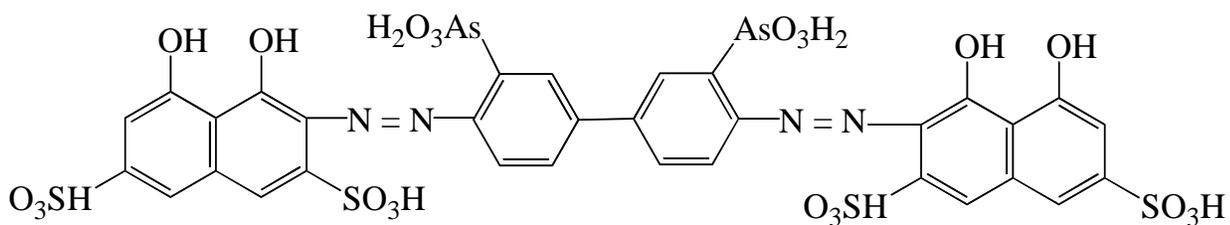
1. *Солеобразующие группы,* обменивающие ион водорода на ион металла и нейтрализующие его заряд: -ОН, -СООН, =НОН, -SH.
2. *Группы, содержащие донорные атомы (O, N, S) и образующие координационные связи:* -O-, >C=O, -NH<sub>2</sub>, =NH, -N=, -S-, >C=S, -N=N-.

Важнейшими ОР, образующими нейтральные хелаты, являются оксихинолин, купферон, дитизон, диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол, пиридилазонафтол (ПАН), пиридилазорезорцин (ПАР), диэтилдитиокарбаминовая кислота (ДЭДК) и реактивы группы арсеназо:



ПАН

Арсеназо I



Арсеназо II

Арсеназо II получается “удвоением” молекулы арсеназо I и характеризуется более высокой чувствительностью по сравнению с арсеназо I при определении ионов тяжелых металлов.

Характерным свойством нейтральных хелатов является их *низкая растворимость в воде* и в ряде случаев *интенсивная окраска*. Проиллюстрируем сказанное величинами коэффициентов молярного светопоглощения ( $\epsilon$ ) комплексов металлов с различными лигандами.

	<b>Комплексы</b>	<b><math>\epsilon</math></b>
1.	Аквакомплексы металлов	до нескольких единиц
2.	Комплексы металлов с неорганическими лигандами ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NH}_3$ , $\text{SCN}^-$ )	10—1000
3.	Комплексы металлов с ОР (дитизонаты, диэтилдитиокарбаматы и др.)	от нескольких тысяч до 100000

Учитывая, что минимальная величина оптической плотности ( $D$ ) при проведении фотометрических определений, измеряемая с достаточной надежностью составляет 0,01, можно оценить предел обнаружения фотометрических реакций с участием ОР. Примем максимальную толщину светопоглощающего слоя ( $l$ ) 5 см. Согласно закону светопоглощения Бугера-Ламберта-Бееера, имеем:

$$D = \epsilon C l,$$

$$C = D/\epsilon l,$$

$$C_{\min} = D_{\min}/\epsilon l = 0,01/100000 \cdot 5 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ г моль/л.}$$

Учитывая реально достижимую кратность концентрирования при экстракции, которая составляет 10—20, можно определять концентрации ионов тяжелых металлов порядка  $10^{-9}$  г-ион/л. Поэтому неудивительно то, что для фотометрического определения ионов тяжелых металлов в различных объектах с помощью дитизона пользуются бидистиллированной водой или даже используют воду и реактивы, очищенные от тяжелых металлов экстракцией дитизоном.

Низкая растворимость нейтральных хелатов в воде обусловлена тем, что полярные группы ОР, направленные в координационную сферу металла, экранированы углеводородными радикалами ОР и малодоступны гидратации.

Кроме того, большой размер молекул таких хелатов, гидрофобизированных торчащими наружу углеводородными радикалами, способствует их интенсивному выталкиванию структурой воды.

ОР, образующие нейтральные хелаты, применяются для определения ионов металлов весовым и экстракционно-фотометрическими методами. Так, для определения таких металлов, как  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  и др. методом осаждения применяются оксихинолин, купферон,  $\text{Ni}^{+2}$  и  $\text{Co}^{+2}$  – диметилглиоксим и 1-нитрозо-2-нафтол. Важным достоинством таких ОР является возможность селективного осаждения металлов, образующих различные по прочности комплексы с ОР. В частности, 8-оксихинолин образует с алюминием намного более прочный комплекс, чем с магнием. Оба элемента количественно осаждаются оксихинолином при  $\text{pH}=9$ . С уменьшением  $\text{pH}$  концентрация оксихинолилат-иона, осаждающего ионы металлов, падает и ПР оксихинолината магния при  $\text{pH} < 7$  не достигается, в то время как для полного осаждения оксихинолината алюминия достаточно концентрации оксихинолилат-иона, имеющегося в растворе при  $\text{pH} = 4-5$ . Поэтому в среде ацетатного буфера ( $\text{pH} = 4-5$ ) возможно селективное осаждение алюминия, после чего магний осаждается в среде аммиачного буфера ( $\text{pH} \approx 9$ ). Похожим образом разделяют  $\text{Ni}^{+2}$  и  $\text{Pd}^{+2}$  с помощью диметилглиоксима.  $\text{Pd}^{+2}$  осаждают в сильноокислой среде,  $\text{Ni}^{+2}$  – в среде аммиачного буфера.

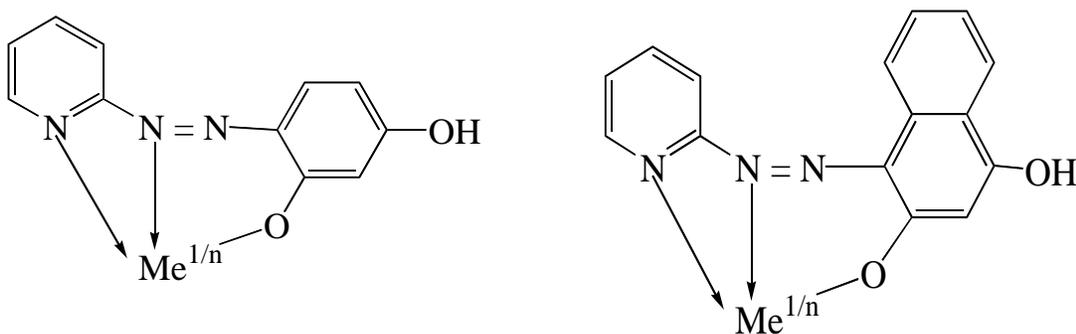
Вышеописанный принцип управления селективностью, основанный на изменении концентрации иона-осадителя при варьировании  $\text{pH}$ , широко применяется в аналитической химии при осаждении ионов металлов слабыми кислотами и основаниями (сульфидный, аммиачно-фосфатный методы анализа смесей катионов).

Многие нейтральные хелаты *очень хорошо растворимы в органических растворителях* и, как следствие, *хорошо экстрагируются из водных растворов.*

В качестве растворителей при экстракции применяют хлороформ или четыреххлористый углерод. Здесь также удается, используя различную прочность дитизонатов, регулировать селективность экстракции ионов металлов. Зависимость степени экстракции дитизонатов или других нейтральных хелатов от рН имеет вид кривой с максимумом.

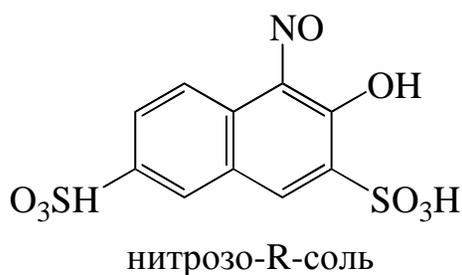
В кислой среде наблюдается распад дитизоната металла за счет протонирования дитизонат-иона, в щелочной – гидролиз иона металла. рН максимальной экстракции наиболее прочных дитизонатов находится в более кислой области, наименее прочных – в более щелочной. Поэтому, варьируя рН водной фазы, можно добиваться отдельного определения металлов в виде дитизонатов. Растворы дитизонатов в органических растворителях, как указывалось выше, очень ярко окрашены, поэтому удается легко определять следовые количества тяжелых металлов, в первую очередь ртути и меди (до  $10^{-9}$  г-ион/л), образующих наиболее прочные комплексы с дитизоном.

В последнее время популярными реагентами для *экстракционно-фотометрического определения* тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) в виде нейтральных хелатов стали пиридилазорезорцин (ПАР) и пиридилазонафтол (ПАН), образующиеся с ними комплексы следующего строения:



Здесь изменение рН при экстракции также позволяет селективно определять многие металлы.

Наряду с несомненными достоинствами, такими, как высокая селективность и возможность концентрирования, недостатком экстракционно-фотометрического метода является использование токсичных и канцерогенных органических растворителей. Поэтому плохо растворимые в воде хелаты, имеющие интенсивную окраску, модифицируют, вводя в их молекулы *ионогенные гидрофильные группы*, например сульфогруппу. Типичный пример – модифицированный 1-нитрозо-2-нафтол, называемый нитрозо-R-солью; а также реактивы группы арсеназо (см. выше).



Образующийся с кобальтом коричнево-красный хелат хорошо растворим в воде, поэтому экстракции при определении кобальта с нитрозо-R-солью не требуется.

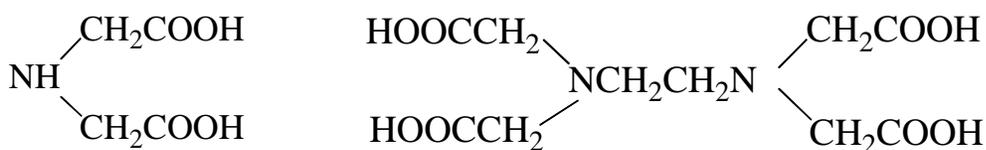
Таким образом, ОР, образующие с ионами металлов нейтральные хелаты, позволяют в большинстве случаев селективно и высокочувствительно определять ионы металлов. При этом существуют широкие возможности управления селективностью процесса определения (см. также следующий раздел).

### 3. Комплексоны и их применение в анализе

*Комплексоны* являются одним из самых ярких примеров эффективного применения хелатообразующих ОР в аналитической химии. Достаточно сказать, что существует самостоятельный раздел титриметрического метода анализа –

*комплексометрия*. Кроме того, комплексоны находят разнообразное применение как маскирующие и вспомогательные реагенты в различных областях химического анализа: в хроматографии, фотометрии, при гравиметрических определениях ионов металлов.

Комплексоны представляют собой хелатообразующие ОР – *аминополикарбоновые кислоты*. Наиболее простые по составу комплексоны являются производными иминоуксусной кислоты (I), в которой атом водорода азота замещен на радикалы различного строения:



(I) этилендиаминтетрауксусная кислота,  $\text{H}_4\text{Y}$ , (ЭДТА)

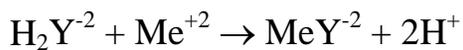
Достоинства комплексонов, из которых наибольшее распространение получила динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты или *трилон Б*, заключаются в следующем:

ЭДТА образует *прочные комплексы с большинством ионов металлов*, поскольку является шестидентантным лигандом. С четырехзарядным катионом ЭДТА дает хелат с пятью пятичленными циклами. Это отвечает общему принципу образования наиболее устойчивых хелатов.

Важным достоинством ЭДТА является то, что он образует с ионами металлов, независимо от их заряда, *прочные комплексы состава 1:1*, а большинство реакций образования комплексонатов протекает достаточно быстро. Поскольку ЭДТА содержит в своем составе атомы азота, являющиеся пограничными основаниями по классификации Пирсона, он образует достаточно прочные комплексы с катионами переходных металлов. В ряду “жестких” кислот устойчивость комплексов растет с увеличением заряда иона (см. ряд  $\text{Ca}^{+2}$  -  $\text{Fe}^{+3}$  -  $\text{Th}^{+4}$ ).

Важным достоинством ЭДТА и комплексонов является *сильное влияние рН* на процесс комплексообразования с ионами металлов.

Наибольшей способностью образовывать хелаты с ионами металлов обладает четырехзарядный ион ЭДТА,  $Y^{4-}$ , концентрация которого растет с увеличением рН. С другой стороны, рост рН ведет к гидролизу многих ионов металлов. Поэтому подавляющее большинство комплексометрических титрований проводится в *среде аммиачного буфера* (рН  $\approx 9,2$ ), связывающего выделяющиеся при титровании ионы водорода:



В силу различной прочности комплексонов металлов варьирование рН позволяет увеличивать селективность определения.

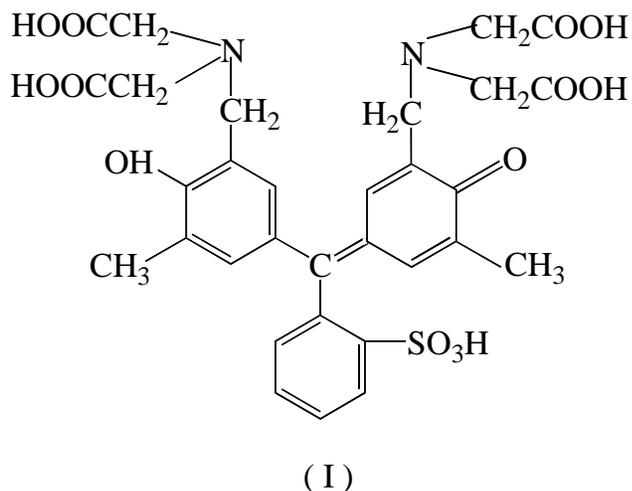
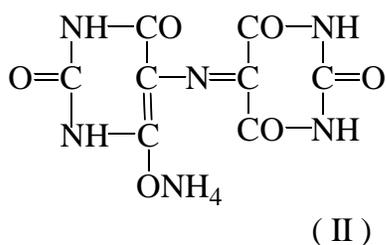
Выделение ионов водорода при реакции с трилоном Б используется в варианте определения ионов металлов, когда выделившиеся ионы водорода титруют стандартным раствором щелочи. Этот метод получил название *алкалометрии*.

Комплексоны, и в первую очередь трилон Б, находят широкое применение в различных областях аналитической химии.

Наиболее обширная область применения комплексонов в аналитической химии – *комплексометрическое титрование, проводимое в прямом, обратном и косвенном вариантах*.

При *прямом титровании* применяют различные методы индикации точки эквивалентности. Это, в первую очередь, методы с применением *металлиндикаторов* (металлохромных индикаторов), также являющимися ОР, образующими окрашенные комплексы с ионами металлов. При этом свободная форма индикатора и форма, связанная с ионом металла, имеют различную

окраску, а прочность комплекса индикатора с металлом значительно меньше, чем с трилоном. Вблизи точки эквивалентности комплекс индикатора с металлом разрушается и индикатор меняет окраску. В качестве индикаторов при титровании в кислых средах применяются ксиленоловый оранжевый (I), пиридилазорезорцин (ПАР), пиридилазонафтол (ПАН). В щелочной среде чаще всего используют мурексид (II) и хромоген.



В некоторых случаях пользуются смесями индикаторов с целью повышения контрастности перехода окраски. Используются также физико-химические методы индикации точки эквивалентности, например, *потенциометрия и полярография*.

В прямом варианте комплексометрическое титрование в присутствии металлохромных индикаторов применяется для определения ионов магния, кальция, в том числе и при совместном присутствии цинка, меди, никеля, редкоземельных элементов, тория. Если отсутствуют подходящие металлиндикаторы, то применяют *обратное титрование* избытка комплексона солями магния и цинка в присутствии хромогена, или же применяют *вытеснительное титрование*. Для этого к раствору определяемого металла прибавляют избыток комплексоната магния, а выделившиеся ионы магния оттитровывают трилоном.

Для определения анионов, образующих труднорастворимые соединения с ионами металлов ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), применяют *косвенные методы*. Анион осаждают избытком соли металла (например, фосфат-ион ионом цинка), осадок отделяют, растворяют в избытке трилона и титруют стандартным раствором ионов магния или цинка.

Метод комплексонометрического титрования характеризуется *быстротой, хорошей точностью* (0,2—0,5%) и в ряде случаев достаточной селективностью в зависимости от условий эксперимента.

Применение комплексонов в весовом методе анализа сводится, как правило, к их эффективному *маскирующему действию*. Например, при осаждении неорганическими и органическими осадителями удается предотвратить осаждение многих мешающих ионов, что увеличивает селективность применения осадителей и существенно упрощает и облегчает считавшиеся ранее громоздкими и трудоемкими методики. В частности, купферон, осаждающий катионы многих тяжелых металлов, в присутствии ЭДТА применяется для селективного определения урана ( $\text{UO}_2^{+2}$ ). Точно также бериллий, образующий с ЭДТА очень лабильные комплексы, может быть селективно определен в виде гидроксида в присутствии ионов тяжелых металлов, эффективно маскируемых ЭДТА.

Маскирующее действие комплексонов может использоваться для эффективного изменения окислительно-восстановительного потенциала систем. Это позволяет увеличить селективность многих окислительно-восстановительных определений. В частности, в присутствии ЭДТА можно иодометрически определять хроматы и другие окислители, не образующие комплексы с ЭДТА в присутствии  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Cu}^{+2}$ , поскольку нормальные потенциалы пар  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$  очень сильно снижаются в присутствии ЭДТА и  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Cu}^{+2}$  в этом случае не окисляют иодид-ионов.

Следующей важной областью применения ОР и комплексонов является *фотометрический анализ*, на долю которого приходится около 50% всех аналитических определений. При этом следует подчеркнуть, что сами фотометрические определения, особенно в последнее время, немислимы без ОР. Роль комплексонов здесь также заключается в эффективном маскировании ионов, мешающих фотометрическому определению. Так, например, ЭДТА полностью устраняет мешающее влияние висмута (III) при фотометрическом определении железа (II) с фенантролином.

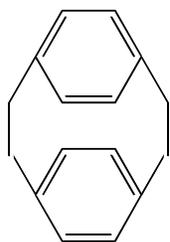
В последнее время в фотометрии широкое распространение получили *красители, обладающие свойствами комплексонов*, о которых упоминалось выше (см. ксиленовый оранжевый, металлиндикаторы и др.).

Таким образом, использование ОР, образующих хелатные соединения с ионами металлов, позволило решить ряд важных и сложных аналитических задач. Однако недостатком большинства таких ОР является их невысокая специфичность, поскольку эти ОР, как правило, образуют комплексные соединения с целым рядом схожих по свойствам ионов. При этом размер радиуса иона зачастую сравнительно мало влияет на его способность образовывать комплексы с ОР группового действия, такими, как оксихинолин, купферон, дитизон и т.д. Кроме этого, использование хелатообразующих ОР недостаточно эффективно в аналитической химии *щелочноземельных и особенно щелочных металлов*. Поэтому были предложены реагенты, позволяющие во многом снять указанные проблемы, – *макроциклические ОР*.

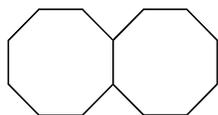
#### **4. Макроциклические ОР**

Макроциклическими называются соединения, в молекулах которых содержится замкнутый цикл с числом членов не менее восьми. В молекуле

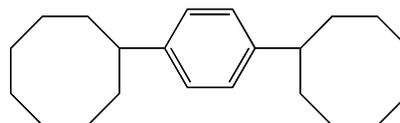
макроциклического соединения (МЦС) может быть один макроцикл (моноклическое соединение) или несколько макроциклов (полициклическое соединение). Все разнообразие строения органических соединений характерно и для МЦС, поскольку они могут быть алифатическими, ароматическими, алициклическими. Примеры строения простейших МЦС:



Моноклическое  
ароматическое  
МЦС



Полициклическое  
конденсированное  
алифатическое МЦС



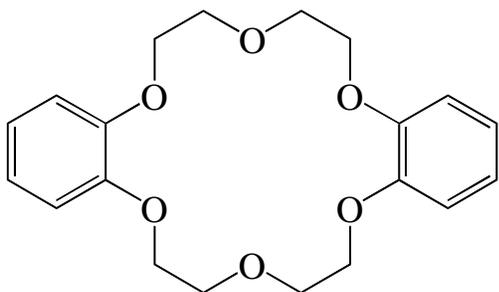
Полициклическое  
мостиковое  
алициклическое МЦС

По происхождению различают природные и полученные на их основе *искусственные МЦС и синтетические МЦС*. К первому классу относятся алкалоиды, антибиотики, гормоны, порфирины (гемоглобин, хлорофилл), циклодекстрины (полиолигосахариды), выделенные из крахмала. Ко второму классу относятся *краун-соединения (КС)*, в частности *краун-эфир* (МЦС с кислородсодержащими донорными атомами в цикле). КС называют еще *макроциклическими лигандами (МЦЛ)*, так как они образуют устойчивые комплексы с ионами металлов, чем и обусловлено их широкое аналитическое применение. В качестве МЦЛ в химическом анализе используются некоторые природные МЦС, в частности, из антибиотиков – валиномицин как электродно-активное вещество мембран ионо-селективных электродов (ИСЭ); циклодекстрины, импрегнированные на матрице – как молекулярные сита с

относительно крупной пористостью для разделения по размеру молекул органических веществ.

Краун-эфиры представляют собой бесцветные кристаллические вещества или вязкие жидкости, как правило, плохо растворимые в воде и хорошо – в органических растворителях. Поэтому они наиболее эффективно используются в экстракционно-фотометрических методах определения катионов металлов. Образующийся комплексный катион извлекается в виде ионного ассоциата с ионом кислотного красителя. Это лежит в основе высокочувствительных экстракционно-фотометрических методик определения щелочных металлов, в первую очередь калия.

Первый краун-эфир имел следующее строение:



цикло-2,3,11,12-добензо,1,4,7,10,13,16-  
гекса-окса-окта-декадиен

Как видно, даже для такого относительно простого МЦС название достаточно громоздкое.

В дальнейшем была предложена относительно простая система названий МЦС. Так, краун-эфир, формула которого приведена выше, получил название: добензо-18 (по числу членов в макроцикле) краун-6. Были изучены его уникальные свойства, благодаря которым МЦС в дальнейшем и получили столь широкое применение, а именно: способность к комплексообразованию с ионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Далее были получены сотни и тысячи МЦС с различными донорными атомами в цикле (O, S, N, P, As и др.),

образующих комплексные соединения не только с ионами щелочных и щелочно-земельных металлов, но с ионами переходных и тяжелых металлов. Способность МЦС к комплексообразованию с ионами металлов стала определяющим принципом в поиске новых МЦС, что и привело к большому разнообразию в их строении. Получены *клеточные структуры – криптанды* с конденсированными макроциклами, отличающиеся большой жесткостью каркаса, и благодаря этому – большой избирательностью. Синтезированы МЦС с различным расположением функциональных групп: внутри макроцикла и в боковой цепи. Получены МЦС с хромофорными свойствами – *формазапы*, которые получили широкое применение в экстракционно-фотометрическом методе анализа.

Из сказанного ясно, что синтетические МЦС обладают ценными свойствами как аналитические реагенты:

1. *Способность к образованию устойчивых комплексов с ионами металлов, в том числе щелочных.*
2. *Хорошая растворимость этих комплексов в органических растворителях.*
3. *Способность к образованию хромофорными МЦС интенсивно окрашенных комплексов.*

Однако этими свойствами обладают и многие другие ОР. Главные достоинства макроциклических реагентов по сравнению с хелатообразующими ОР заключаются в следующем:

1. *Более широкий спектр действия МЦС в качестве аналитических реагентов, а именно: способность к образованию устойчивых комплексов не только с ионами переходных металлов, но и щелочных и щелочно-земельных металлов; способность к комплексообразованию с органическими молекулами и ионами, в частности – с анионами благодаря протонизации аминогрупп некоторых краун-соединений в кислой среде.*

2. *Повышенная чувствительность реакций* по сравнению с соответствующими “подандами” (аналогами с незамкнутым циклом).
3. Главное достоинство синтетических МЦС — *исключительно высокая избирательность*, связанная с особым механизмом действия. Комплексообразование идет по типу “*гость-хозяин*”. “*Гость*” (ион металла) внедряется в полость “*хозяина*” (МЦС) с образованием координационных связей между донорными атомами макроцикла и ионом металла. МЦС образует как бы “*корону*” вокруг иона металла. Отсюда и название “*краун-соединение*”, от английского “краун” (корона). Сами краун-эфиры также иногда называются “*коронами*”. Взаимодействие между донорными атомами и ионом металла - акцептором электронов идет по тому же принципу, что и в случае других ОР. Это принцип предпочитания жесткими основаниями жестких кислот и мягкими основаниями мягких кислот. Например, краун-эфиры, содержащие в качестве донорного атома кислород, “предпочитают” катионы щелочных и щелочноземельных металлов, азотсодержащие макроциклические соединения – ионы переходных металлов, серусодержащие – ионы металлов платиновой группы, серебра и др. При комплексообразовании с участием макроциклических лигандов, помимо наличия донорных атомов в молекуле МЦС, очень важно соотношение размеров полости “хозяина” и диаметра “гостя”. Внедрение “гостя” в полость “хозяина” осуществляется при достаточно хорошем соответствии этих размеров. Например, для ионов металлов — это полость МЦС с числом членов 14—18. При этом максимальная избирательность комплексообразования проявляется при образовании комплекса состава  $Me:L = 1:1$  (Me — ион металла, L — лиганд).

4. Исключительно широкая возможность варьирования свойств, обусловленная возможностью управлять этими свойствами путем направленного синтеза. При этом пользуются следующими *принципами “конструирования” МЦС:*

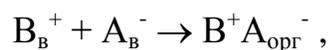
- *принцип соответствия* размеров “гостя” и “хозяина” используется в основном для лигандов с жесткой структурой (типа криптандов);
- *принцип реорганизации* также реализуется в МЦС с повышенной жесткостью молекул и сочетается с введением в макроцикл дополнительных реагентов, которые, с одной стороны, корректируют размер макроцикла, а с другой стороны, содержат донорные атомы, проявляющие повышенное сродство к комплексообразователю;
- *принцип резонанса* – под которым понимается колебательное соответствие сжатых и расширенных конформаций “хозяина” и “гостя” (т.е. учитываются интервалы, в которых могут колебаться их размеры в зависимости от пространственного расположения отдельных фрагментов); принцип резонанса применяется для нежестких структур; в качестве “гостя” здесь часто выступают органические молекулы или ионы.

Главные области использования синтетических МЦС в химическом анализе (в порядке убывания частоты применения) в настоящее время:

- *экстракционное разделение и концентрирование;*
- *экстракционно-фотометрическое определение;*
- *хроматографические и сорбционные методы разделения и концентрирования* (в особенности в афинной или биоспецифической хроматографии для разделения близких по свойствам органических молекул);
- *изготовление ионоселективных электродов (ИСЭ).*

## 5. Экстракция ионных ассоциатов, образованных кислотными и основными красителями

Полезные свойства ОР не ограничиваются их способностью к комплексообразованию по координационному механизму. Очень часто в аналитической химии окрашенные ОР используют в качестве “метки”, образующей *ионный внешнесферный комплекс* с определенным веществом. Такие внешнесферные ионные комплексы, в которых координационная связь между ионами практически отсутствует, образуются в малополярных органических растворителях и называются *ионными ассоциатами*. Процесс образования ионного ассоциата может быть описан следующей схемой:

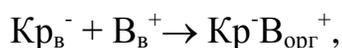
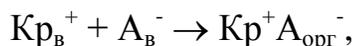


где  $B^+$  и  $A^-$  — катион и анион, индексы “в” и “орг” обозначают водную и органическую фазы. В водной фазе ионные ассоциаты практически не существуют, поскольку диэлектрическая проницаемость воды ( $\epsilon = 80$ ) очень велика. Ионные ассоциаты представляют собой пару ионов противоположного заряда, объединенных преимущественно электростатическими силами и существуют в малополярных органических растворителях ( $\epsilon \leq 10$ ).

Из водных растворов в виде ионных ассоциатов экстрагируются плохо гидратируемые ионы большого размера, имеющие низкую плотность заряда. Назовем их условно “гидрофобными”. Органические ионы, экстрагирующиеся из водных растворов в виде ионных ассоциатов, наряду с большим размером не должны иметь в своем составе большого количества сильнополярных групп (-ОН,  $\text{>CO}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.), ослабляющих экстракцию за счет их сильной гидратации.

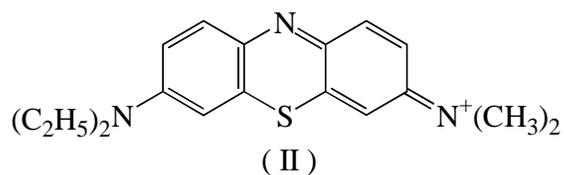
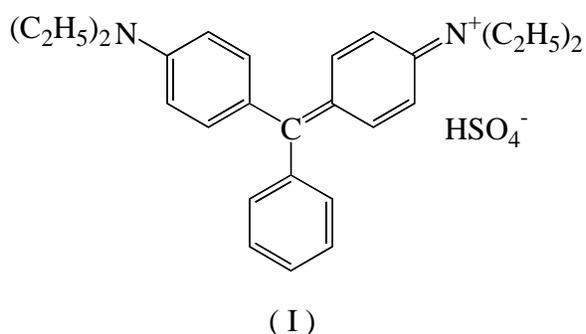
*Экстракция ионных ассоциатов* является аналитической реакцией, поскольку без экстракции нет ионного ассоциата. Наиболее характерный в

аналитической практике случай – использование *катионных и анионных красителей* для фотометрического определения не обладающих окраской ионов:

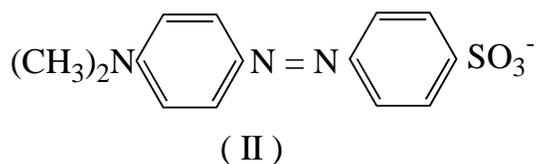
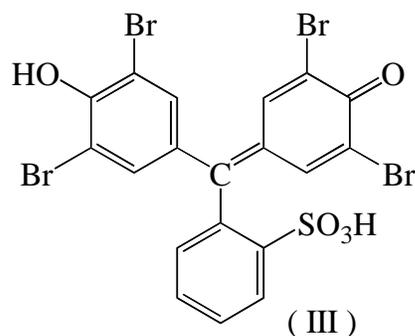
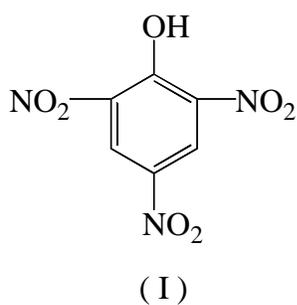


где  $\text{Kp}_B^+$ ,  $\text{Kp}_B^-$  — концентрации катионного и анионного красителей в водной фазе.

В качестве катионных красителей используются красители трифенилметанового ряда, такие, как бриллиантовый зеленый (I), метиленовый синий (II), родамин С:



В качестве анионных красителей используются пикриновая кислота (I), метиловый оранжевый (II) и сульффталеиновые красители, например бромфеноловый синий (III):



В качестве органических растворителей используются толуол, хлороформ, простые эфиры, а также смеси этих растворителей.

Экстракция с применением катионных или основных красителей находит применение для определения некоторых простых минеральных ионов и в большей степени ацидокомплексов металлов, таких, как:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{HgI}_3^-$ ,  $\text{HgBr}_3^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{AuCl}_4^-$  и также анионных поверхностно активных веществ: высших карбоновых, сульфо- и сульфоновых кислот:  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{RSO}_3^-$ ,  $\text{RSO}_4^-$ , где R содержит более 8 атомов углерода.

Перечисленные ионы в силу их большого размера и низкой плотности заряда слабо гидратируются и хорошо экстрагируются в виде ионных пар с катионными красителями. При этом возможно концентрирование ионного ассоциата в небольшой объем органического растворителя. Поскольку красители имеют высокую интенсивность окраски ( $\epsilon \sim 10^5$ ), экстракционно-фотометрическое определение в данном случае может характеризоваться очень низкими пределами обнаружения (до  $10^{-9}$  г-ион/л).

Экстракция с применением анионных или кислотных красителей используется для определения комплексных минеральных или простых органических катионов. Наиболее типичными примерами здесь являются экстракция хлороформом диаминных комплексов металлов и комплексов краун-эфиров с ионами металлов в виде ионных ассоциатов с кислотными красителями. Хлороформом экстрагируются ионные ассоциаты катионных поверхностно-активных веществ: высших аминов, четвертичных аммониевых солей  $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ , где R содержат от 6 до 16 атомов углерода.

Экстракцию с кислотными красителями применяют для определения органических биологически активных катионов, например катионов алкалоидов.

Для управления селективностью и эффективностью процесса экстракции ионных ассоциатов применяют следующие приемы:

1. *Варьирование концентрации иона красителя* в водной фазе.
2. *Варьирование природы растворителя.* Часто применяют смеси неполярных или малополярных растворителей с полярными.
3. *Использование побочных процессов,* таких, как гидролиз и комплексообразование в водной фазе.

В частности, варьирование pH позволяет проводить определение мыл ( $\text{RCOO}^-$ ) и сульфированных анионных поверхностно-активных веществ ( $\text{RSO}_3^-$ ,  $\text{RSO}_4^-$ ) при совместном присутствии. В кислой среде с метиленовым синим хлороформом экстрагируются сульфированные ПАВ, в щелочной среде – сумма мыл и сульфированных АПАВ. Аналогично маскирование многих катионов металлов гидрофильными комплексообразующими агентами (трилон Б, фторид-, цитрат- ионы) подавляет их экстракцию в виде ионных ассоциатов с красителями.

Экстракция с применением кислотных и основных красителей имеет специфические недостатки, ограничивающие их применение на практике. Главным недостатком является экстракция самого красителя в органическую фазу. Кроме этого, зачастую проблемой является выбор самого красителя, а также его чистота. Поэтому в аналитической химии и в химической технологии для извлечения, разделения, концентрирования и определения веществ ионной природы часто используются *жидкие ионообменники*.

## **6. Жидкие ионообменники и нейтральные экстрагенты**

Жидкие ионообменники представляют собой *высокомолекулярные водонерастворимые органические вещества ионной природы* или вещества, склонные к ионизации при определенных условиях и хорошо растворимые в органических растворителях. Это бесцветные или желтоватые кристаллические вещества или вязкие жидкости. Они подразделяются на два больших класса:

*жидкие катиониты и жидкие аниониты.* К наиболее часто применяемым жидким катионитам относятся:

*Высшие сульфокислоты*  $\text{RSO}_3\text{H}$ , где R содержит не менее 25—30 атомов углерода. Это сильнокислотные жидкие катиониты, ионизированные при любых pH водной фазы.

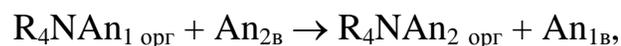
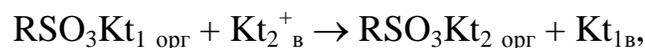
*Высшие алкилфосфорные кислоты*  $\text{R}_2\text{PO}_4\text{H}$ , где R содержит более 8 атомов углерода. Это жидкие катиониты средней кислотности, проявляющие катионообменные свойства в слабокислых, нейтральных и щелочных средах,  $\text{pH} > 2$ .

*Высшие карбоновые кислоты и алкилфенолы*  $\text{R-COOH}$ ,  $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , где R содержит более 10 атомов углерода. Высшие карбоновые кислоты проявляют катионообменные свойства в нейтральной и щелочной средах, алкилфенолы – в щелочных средах,  $\text{pH} > 10$ .

Применяемые на практике жидкие аниониты представлены высшими аминами и четвертичными аммониевыми и фосфониевыми основаниями:  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{R}_4\text{NOH}$ ,  $\text{R}_4\text{POH}$ . Суммарное число атомов углерода в радикалах аминов не должно быть менее 16—20, а в молекулах *четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований* – не менее 25—30.

Высшие четвертичные аммониевые и фосфониевые основания являются сильноосновными жидкими анионитами и проявляют анионообменные свойства как в кислой, так и в щелочной средах. Высшие амины являются слабоосновными жидкими анионитами и проявляют анионообменные свойства в нейтральной и кислой средах. Наибольшая избирательность ионного обмена характерна для сильнокислотных и сильноосновных жидких ионитов.

Реакции ионного обмена на жидких ионитах описываются следующими уравнениями:



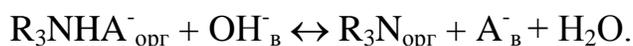
где индексы “орг” и “в” обозначают органическую и водную фазы, индексы 1 и 2 – обменивающиеся ионы.

Следует подчеркнуть, что наибольшее сродство к фазе жидкого ионита имеют ионы *большого размера с низкой плотностью заряда*. Существуют ряды сродства ионов к жидким ионитам:

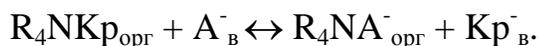
$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$  (ряд катионообменного сродства),

$\text{HgI}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$  (ряд анионообменного сродства).

Жидкие иониты избирательно поглощают *гидрофобные* ионы из водных растворов, что может быть использовано для их *концентрирования*. В плане удобства при работе особенно хороши малоизбирательные слабокислотные и слабоосновные иониты, поскольку извлеченный ион может быть легко реэкстрагирован:



Для определения гидрофобных ионов жидкие иониты часто используются в форме соответствующих красителей, например:



Условия эксперимента (краситель, растворитель и концентрация жидкого ионита, pH) подбирают таким образом, чтобы определяемый ион практически эквивалентно вытеснял краситель из фазы жидкого ионита. При этом бесцветный ион эквивалентно (более чем на 95%) заменяется на интенсивно окрашенную метку ( $\epsilon \sim 10^4\text{-}10^5$ ), которую затем фотометрируют. В настоящее время наиболее изучена анионообменная экстракция на жидких анионитах. Наибольшее

распространение среди них получили высшие четвертичные аммониевые соли (ЧАС).

ЧАС в гидрофильных анионных формах (хлорид-, бромид-) могут быть эффективно использованы для извлечения и концентрирования гидрофобных анионов, а ЧАС в форме анионных красителей (метилоранж, пикрат-) — для определения гидрофобных анионных комплексов металлов, а также высших алкилсульфатов и анионов высших карбоновых кислот.

Следует отметить, что жидкие ионообменники эффективно применяются для создания высокочувствительных ионоселективных электродов (ИСЭ), в которых они выполняют роль электродно-активного вещества, или ионофора. Механизм действия ионофоров следующий. Если определяемый ион имеет высокое ионообменное сродство к жидкому иониту, на границе мембрана + ионофор в форме данного иона возникает скачок потенциала, который пропорционален логарифму концентрации иона в растворе. Сродство иона к ионофору может определяться как электростатическими или специфическими взаимодействиями (как в случае краун-эфиров), так и выталкивающим действием воды на гидрофобные ионы.

Жидкие ионообменники, таким образом, представляют собой важный класс ОР, применяемых для выделения, разделения и определения веществ ионной природы. Вместе с тем было бы несправедливым не упомянуть *нейтральные экстрагенты*, также широко применяемые в аналитической химии и особенно в химической технологии.

Нейтральные экстрагенты представляют собой водонерастворимые органические вещества, чаще всего жидкости, содержащие в молекулах электронодонорные атомы или группировки и не образующие хелатов. Типичные примеры нейтральных экстрагентов:

Кислородсодержащие – высшие спирты, эфиры, кетоны, сульфоксиды, фосфиноксиды. Наибольшее распространение получил трибутилфосфат  $(C_4H_9O)_3PO$  (ТБФ), применяемый в ядерной технологии при регенерации и очистке ядерного горючего.

Азотсодержащие – высшие амины в условиях отсутствия протонизации атома азота амина.

Серосодержащие и фосфорсодержащие – диалкилсульфиды  $R_2S$  и диалкилсульфоксиды  $R_2SO$  как синтетические, так и выделяемые из нефти, а также синтетически, триалкилфосфиноксиды  $R_3PO$ .

В аналитической химии нейтральные экстрагенты чаще всего применяются в качестве вспомогательных реагентов, или так называемых *сольватирующих добавок*, способствующих экстракции ионных ассоциатов или хелатов. Роль нейтральных экстрагентов сводится к *сольватации* экстрагируемых из водных растворов соединений, проходящей, как правило, по координационному механизму. Возможен и электростатический механизм сольватации при экстракции из водных растворов молекулярных веществ с полярными группами.

## 7. Органические соосадители в химическом анализе

*Соосаждение* является эффективным методом выделения и концентрирования микроколичеств различных элементов. Привлекательным в процедуре соосаждения, несмотря на ее сложность и громоздкость, является чрезвычайно *высокая эффективность* (90—99%) и в ряде случаев *селективность* выделения *следовых* (до  $10^{-18}$  м/л) *количеств* элементов.

*Органические соосадители*, как и ОР вообще, имеют несомненные преимущества перед неорганическими. К их числу относятся:

*Более высокая по сравнению с неорганическими соосадителями эффективность разделения макро- и микрокомпонента.* Соотношение микрокомпонент – макрокомпонент, при котором достигается полное выделение микрокомпонента, может достигать  $1:10^{15}$ . Соосаждение может проводиться из крайне разбавленных растворов ( $10^{-10}$ — $10^{-18}$  м/л). Указанное преимущество достигается путем варьирования строения и свойств органических соосадителей.

*Более широкие возможности управления избирательностью соосаждения.*

*Более чистые осадки ОС с выделяемым ионом* ввиду незначительной сорбции посторонних ионов на ОС, поскольку соосаждение на ОС идет по специфическому химическому механизму.

*Простота выделения определяемого компонента* из осадка, который легко озоляется как сухим, так и мокрым методами, что существенно облегчает определение.

Соосаждение с помощью ОС имеет определенное сходство с экстракцией, поскольку соосаждаемый элемент переходит из водной фазы в твердую фазу. Действие ОС наиболее эффективно, когда соосаждаемое соединение и ОС содержат общий ион.

Соосаждение с помощью ОС имеет некоторые *технические особенности*, на которых следует остановиться. Обычно в водный раствор вводят *не сам ОС, а вещества, из которых он образуется.*

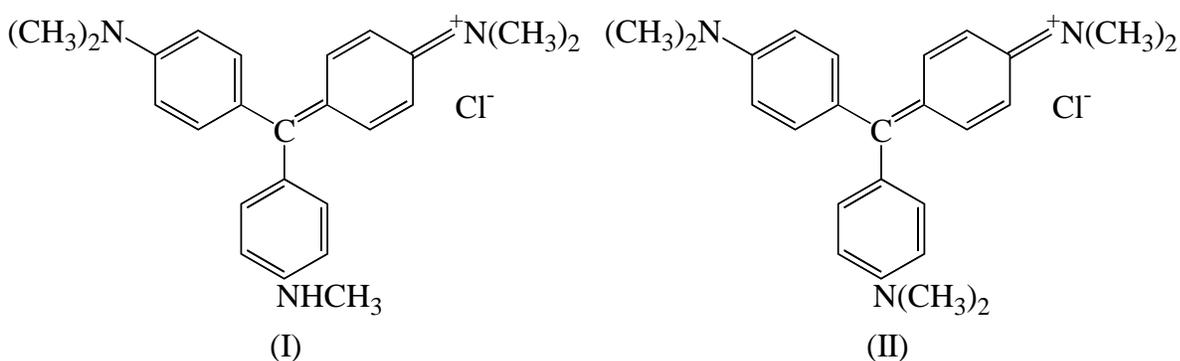
Иногда ОС вводят в водный раствор *в виде раствора в органическом растворителе*, смешивающемся с водой, чаще всего этаноле или ацетоне. При разбавлении такого растворителя водой *гидрофобный ОС дает осадок*, увлекающий за собой образующиеся комплексы металлов, например оксихинолинаты.

В зависимости от условий проведения эксперимента, природы ОС и соосаждаемых веществ возможно как *групповое*, так и *индивидуальное их*

соосаждение. Для регулирования избирательности соосаждения успешно пользуются приемами, которые были описаны выше.

В соответствии с классификацией ОС по механизму действия они подразделяются на *солевые, индифферентные и коллоидно-химические*.

*Солевые ОС* осаждают ионы в виде простых солей или ионных ассоциатов, в состав которых могут входить комплексные ионы металлов ( $\text{BiI}_4^-$ ,  $\text{TeI}_4^-$ ,  $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ ). В качестве солевых ОС чаще всего применяют аминотрифенилметановые красители, такие, как метилвиолет (I), кристаллический фиолетовый (II):



В качестве анионного компонента, осаждающего краситель, используют анионы сульфокислот, кислотных красителей, анионных ПАВ.

*Индифферентные ОС* – твердые экстрагенты, не содержащие солеобразующих или комплексообразующих групп. Эти ОС применяются в сочетании с комплексообразующими реагентами: дитизоном, диэтилдитиокарбаматом, оксихинолином. Образовавшийся при осаждении хелат переходит в ОС этого типа за счет экстракции или физической сорбции. Соосажденные гидрофобные хелаты прочно удерживаются ОС такого типа. К их числу относятся фенолфталеин, тимолфталеин, 2-нафтол, 2,4-динитроанилин и другие реагенты, трудно растворимые в воде.

*Коллоидно-химические ОС* чаще всего представляют собой ассоциаты основных красителей с *танином*.

Эти ОС осаждают соединения элементов, образующих в водных растворах многозарядные полиядерные катионы и труднорастворимые гидроксиды, склонные к коллоидообразованию. К числу элементов, образующих такие ионы, относятся Fe, Sb, Mo, W, Nb, Ta, Th, Zr, Hf.

Соосаждение с использованием ОР может быть эффективно применено для выделения и концентрирования элементов практически всей периодической системы, за исключением щелочных металлов. Широкие возможности варьирования структуры ОС и соответственно их свойств открывают широкие перспективы их использования в аналитической химии.

## **Заключение**

Как видно из вышеизложенного материала, ОР являются классом химических соединений, пронизывающим многие разделы аналитической химии. Важным направлением в исследовании ОР в аналитической химии был и остается поиск реагентов, обеспечивающий максимальную чувствительность и селективность аналитических реакций с их участием. Это возможно путем целенаправленного изменения строения молекул ОР. Возможности органического синтеза в настоящее время очень широки, поэтому может быть реализована практически любая структура ОР, позволяющая им приобретать заданные свойства. Следует также иметь в виду, что с усложнением структуры получаемого ОР особую актуальность приобретает проблема выделения высокочистых ОР и соответственно их очистки. Для этого применяются различные физико-химические методы, в частности хроматография и экстракция. Варьирование свойств ОР позволяет осуществить осознанный, целенаправленный выбор наиболее рационального способа их использования в анализе объектов окружающей среды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975.
2. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Т. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: URSS, 2006.
4. Москвин Л.Н., Царицына Л.Т. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. М.: Химия, 1991.
5. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. Под ред./ академика Н.И. Эмануэля М.: Мир, 1986.
6. Лещев С.М., Зимина И.Ф. Органические реагенты и их применение в аналитической химии: учеб.-метод. пособие - Минск: БГУ, 2000.
7. Пунгер В., Григорьева Л. Инструментальный анализ. Йыхви: Innove, 2012.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.	3
1. Хелатные соединения ОР с ионами металлов.	5
2. Нейтральные хелаты и их применение в анализе.	10
3. Комплексоны и их применение в анализе.	15
4. Макроциклические ОР.	20
5. Экстракция ионных ассоциатов, образованных кислотными и основными красителями.	26
6. Жидкие ионообменники и нейтральные экстрагенты.	29
7. Органические соосадители в химическом анализе.	33
Заключение	36
Литература	37
Содержание	38

Учебное издание

**Фурс** Сергей Фёдорович  
**Лещев** Сергей Михайлович  
**Башун** Татьяна Васильевна  
**Белышева** Людмила Леонидовна

# ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск С.Ф. Фурс

Подписано в печать 20. 12. 2016. Формат 60x84/16. Бумага «Discovery».

Печать ризография. Гарнитура «Times New Roman».

Печ. л. 2,32 Уч.- изд. л. 1,81. Тираж 100 экз. Заказ 22

Издатель и полиграфическое исполнение –

Белорусская медицинская академия последипломного образования.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/136 от 08.01.2014.

220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 3.

