

“Утверждаю”
директор ГЕОХИ РАН
академик

Э.М.Галимов

“ ___ ” _____ 2003 года

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Составители:
д.х.н. Саввин С. Б.
к.х.н. Багреев В. В.
д.х.н. Мясоедова Г. В.
к.х.н. Михайлова А. В.

I. Введение

Определение понятие “органические реагенты” (ОР). Области применения ОР. Различные типы классификации ОР, Краткая история открытия ОР. Успехи применения ОР в аналитической химии. Актуальность применения ОР в анализе различных объектов. Современное состояние аналитических методов определения элементов на основе ОР.

Опыт исторической периодизации применения ОР в аналитической химии. Работы В. М. Севергина, М. А. Ильинского, Г. Шварценбаха, Л. А. Чугаева, Ф. Файгля, Л. М. Кульберга, В. И. Кузницова, И. П. Алимарина, Ю. А. Золотова, В. М. Иванова, С.Б. Саввина и других.

II. Теоретические основы действия органических реагентов

Понятие о функционально-аналитических группах (ФАГ) ОР. Реагенты с несколькими (одинаковыми или различными) ФАГ. Аналитико-активные группы в молекуле реагента, их влияние на основе характеристики ОР и их избирательность.

Селективные и избирательные ОР. Основные пути повышения избирательности, связанные со строением реагентов и подбором оптимальных условий выполнения реакции (рН, маскирующие комплексообразующие вещества, органические растворители и др.).

Чувствительность аналитических цветных реакций и пути ее увеличения (тройные комплексы, водно-органические среды, поверхностно-активные вещества, водорастворимые полимеры, реакции на твердых матрицах и т.д.).

Методы изучения кислотной ионизации ОР - спектрофотометрический и потенциометрический. Определение последовательности кислотной ионизации. Методы определения числа протонов, выделяющихся при комплексообразовании ОР с элементами (прямой потенциометрический и теоретические). Определение состава комплексных соединений элементов с ОР. Дентатность. Примеры.

Определение констант устойчивости комплексов, связь между строением реагента, природой элемента и прочностью образующихся комплексов.

Рациональный набор реагентов для определения отдельных элементов. Принцип создания и аналитическое использование "ассортимента" дополнительных по избирательности реагентов. Групповые ОР, недостатки и преимущества их применения в аналитической практике.

Теория цветности органических соединений. Электронные уровни энергии и вероятности переходов между ними (положение полос поглощения и интенсивности переходов). Связь между структурой соединения и спектром поглощения (феноменологическая теория цветности, хромофоры, хромогены и аукохромы). Изменение цвета.

Возможности и ограничения физических методов (ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного метода и др.) при изучении строения ОР и образуемых ими комплексов.

Теоретические (расчетные, квантово-химические) методы изучения строения ОР. Электронное строение ОР и их комплексов. Параметры электронной структуры реагентов (заряд на атомах, порядки связей, распределение электронной плотности). Изменение электронной структуры органического соединения при замещении, ионизации, комплексообразовании. Связь электронной структуры реагента с реакционной способностью. Возможность существования ОР в нескольких конформациях, переход из одной конформации в другую и возможности искажения его конформации при комплексообразовании. Молекулярное моделирование как метод установления пространственного строения ОР и их комплексов с металлами на основе программного комплекса LEV.

III. Области применения органических реагентов

Спектрофотометрия. Принцип метода. Основной закон светопоглощения, молярный коэффициент поглощения. Точность, чувствительность и избирательность метода, способы их повышения (в т.ч. применение поверхностно-активных веществ).

Обработка результатов. Основные достоинства и недостатки фотометрии. Сравнение с другими методами. Дифференциальный спектрофотометрический метод. Экстракционно-фотометрические методы. Роль ОР в экстракционно-фотометрическом методе определения элементов. Распределение вещества между двумя жидкими фазами. Закон распределения. Основные условия перехода вещества из водной фазы в органическую. Экстракция и растворимость. Значение заряда частиц, образующих экстрагируемое соединение; нейтрализация заряда. Сольватация и гидратация. Другие факторы. Различные типы экстрагирующих соединений. Экстракция внутрикомплексных соединений. Используемые при этом реагенты: дитизон, 8-оксихинолин, β -дикетоны, теноилтрифторацетон и др. Механизм экстракции и вспомогательные реагенты: дифенилгуанидиний, хлорид тетрафениларсония и др. Растворители.

Органические осадители: Отделение, разделение и осаждение из гомогенного раствора. Органические реагенты в гравиметрическом анализе. Характерные примеры.

Комплексометрия. Органические реагенты - индикаторы, титранты и комплексообразующие вещества. Соотношение прочностей окрашенных и неокрашенных комплексных соединений. Чувствительность, точность и избирательность метода. Примеры определения.

Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты. Улучшение характеристик методов определения элементов с их использованием. Практическое применение: ионообменная колориметрия, тест-методы с использованием пенополиуретанов, реактивных индикаторных бумаг, оптических сенсоров, линейно-колористический метод и др. Спектроскопия диффузного отражения: основные понятия, достоинства метода и возможность его автоматизации.

Люминесценция. Основной закон (правило Стокса, закон Вавилова), расчет квантового выхода люминесценции. Влияние различных условий на интенсивность люминесценции. Точность, воспроизводимость и чувствительность метода. Связь между строением органических люминесцентных реагентов и их люминесцентными свойствами.

Проточно-инжекционный метод анализа(ПИА). Методологические основы ПИА применительно к спектрофотометрическому определению широкого круга неорганических микрокомпонентов природных, промышленных и др. вод.

Особенности применения ОР в качестве основных или вспомогательных в некоторых физико-химических и других методах анализа (кулонометрия, амперометрия, полярография, кондуктометрия, тест-методы и другие).

Комплексообразующие сорбенты. Их отличия от ионообменников. Комплексообразующие группы и полимерные матрицы, используемые для получения комплексообразующих сорбентов. Способы синтеза сорбентов: Закрепление комплексообразующих групп на матрице и модификация ионообменников органическими реагентами.

Аналогия и специфика взаимодействия комплексообразующих сорбентов и органических реагентов с ионами металлов.

Области применения комплексообразующих сорбентов в неорганическом анализе. Примеры использования комплексообразующих сорбентов для избирательного концентрирования благородных, тяжелых и редких металлов.

IV. Основные органические реагенты

Азокрасители: циклические, моно- и бисазокрасители на основе нафтолов, хромотроповой кислоты, Н-кислоты, производных пиридина. Основные аналитические характеристики реагентов.

Трифенилметановые красители: родамины, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый и др. Фталеинкомплексоны.

Оксиантрахиноны: ализариновый красный С, хинализарин и др.

Триоксифлуороны.

Серусодержащие реагенты: дитизон, дитиокарбаматы, ксантенаты, тионалид, тиомочевина, дитиол, роданины.

Оксимы: диметилглиоксим, α -фурилдиосим и др.

Фенолы, нафтолы и их производные: 1-нитрозо-2-нафтол, пирокатехин, пирогаллол, хромотроповая и дихлорхромотроповая кислоты, тайрон, таннин.

Органические производные гидроксилamina, купферон, БФГА.

Гетероциклические соединения: пиридил, 2,2-дипиридил, 1,10-фенантролин, антипирин и его производные, 8-оксихинолин и его производные.

Комплексоны: комплексон I, II, IV и др.

V. Способы очистки, анализа и идентификации органических реагентов

Способы очистки органических соединений (экстракция, переосаждение, перекристаллизация, возгонка, обработка активированным углем, очистка на катионите КУ-2). Принцип выбора схемы очистки для конкретных систем.

Способы оценки чистоты и идентификации реагентов и полупродуктов (т.пл., метод встречного синтеза, элементарный анализ, электрофорез, анализ на функциональные группы, хроматография на бумаге, тонкослойная хроматография, спектры поглощения).

Определение процентного содержания основного вещества. Потенциометрия и спектрофотометрическое титрование, элементный анализ, определение гетероатомов, азогрупп, других функциональных групп.

Рекомендуемая литература

1. Саввин С.Б., Стрельникова Е.Б. Опыт исторической периодизации применения органических реагентов в аналитической химии //ЖАХ, 1983, т. 38, № 4, с.727.

2. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. М.: Наука. 1992, с. 288.

3. Саввин С.Б. Органические реагенты в спектрофотометрическом анализе.// Успехи химии, 1985, т. 54, № 11, с. 1814.

4. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. М.: Химия. 1980. 448 с.

5. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат. 1971. 352 с.

6. Хольцбехер З., Дивиш Л. И др. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир. 1979. 752 с.

7. Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структуры органических реагентов. М.: Наука. 1974. 277 с.

8. Грибов Л.А., Саввин С.Б., Райхштат М.М. Конформационный анализ органических реагентов. //ЖАХ, 1976, т. 31, № 8, с. 1504.

9. Грибов Л.А., Саввин С.Б. Применение квантохимических методов для исследования органических реагентов. Успехи, ограничения, перспективы. //ЖАХ, 1978, т. 33, № 3, с. 586.

10. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. Учебное пособие. М.: Наука. 1989. 158 с.

11. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Золотова Ю.А. М.: Высш.шк. 1996. Кн.1 -383 с. Кн. 2 - 461 с.
12. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.
13. Иванов В.М. Применение гетероциклических азосоединений в аналитической химии. Обзор. //ЖАХ. 1976, т. 31, № 5, с. 993.
14. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука.. 1982. 230 с.
15. Божевольнов Е.Л. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия. 1996. 415 с.
16. Саввин С.Б., Михайлова А.В. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты. //ЖАХ, 1996, т. 51, № 1, с. 49.
17. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. //ЖАХ, 1994, т. 49, № 8, с. 857.
18. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как аналитический реагент. //ЖАХ, 1995, т. 50, № 6, с. 629.
19. Островская В.М. Хромогенные аналитические реагенты, закрепленные на носителях. //ЖАХ, 1977, т. 32, № 9, с. 1820.
20. Шпигун Л.К., Золотов Ю.А. Проточно-инжекционный анализ. М.: Знание, серия "Химия". 1990. 32 с.
21. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. В 2-х частях. М.: Мир. 1985. Ч.1 - 264 с. Ч. 2 -280 с.
22. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 171 с.
23. Солдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия.. 1980. 336 с.
24. Мясоедова Г.В. Применение комплексообразующих сорбентов полиоргс в неорганическом анализе. Обзор. //ЖАХ, 1990, т. 45, № 10, с. 1878.
25. Мясоедова Г.В., Елисеева О.П., Саввин С.Б. Хелатные сорбенты в аналитической химии. Обзор. //ЖАХ, 1971, т. 26, № 11, с. 2172.

26. Саввин С.Б., Прописцова Р.Ф., Акимова Т.Г., Дедкова В.П. О методах анализа 2,7-бисазозамещенных хромотроповой кислоты. //ЖАХ, 1969, т. 24, № 8, с. 1231.