

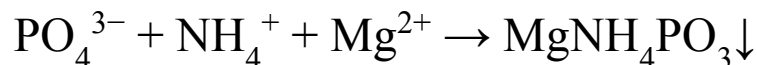
Аналитическая химия
Лекция 6
Комплексонометрическое
титрование



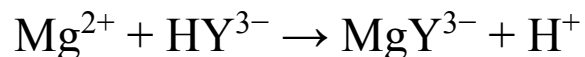
Определение фосфатов методом заместительного титрования

К 50 мл раствора, содержащего фосфат-анион, прибавили в присутствии аммиачного буфера (рН=9) избыток раствора хлорида магния. Осадок отфильтровали, растворили в кислоте и оттитровали стандартным раствором ЭДТА. На титрование пошло 15,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $c(1/1\text{ЭДТА}) = 0,0590$ моль/л. Определить содержание фосфат-аниона в растворе.

В присутствии аммиачного буфера фосфат осадил хлоридом магния:



Полученный осадок растворили в кислоте и магний оттитровали стандартным раствором ЭДТА:



$$f_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+}) = 1/1; f_{\text{экв}}(\text{HY}^{3-}) = 1/1$$

Схема расчета:

$$n(1/1\text{PO}_4^{3-}) = n(1/1\text{Mg}^{2+}) = n(1/1\text{ЭДТА}) \quad \frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{M(1/1\text{PO}_4^{3-})} = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

$$m(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(1/1\text{PO}_4^{3-})}{1000} = \frac{0,0590 \cdot 15,45 \cdot 95}{1000} = 0,08660\text{г}$$

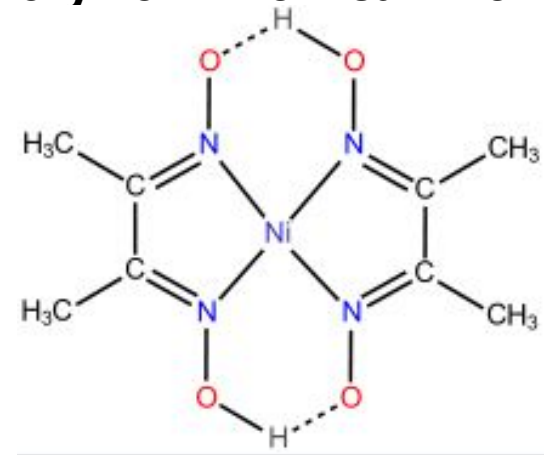


Органические аналитические реагенты

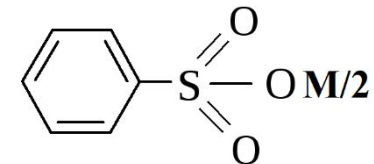
ОАР - органическое соединение, применяемое в аналитической химии для обнаружения, отделения или количественного определения неорганических или органических соединений.

Аналитические эффекты при применении ОАР могут быть связаны с образованием:

✓ внутрикомплексных соединений,



✓ солей, например, сульфоновые кислоты:

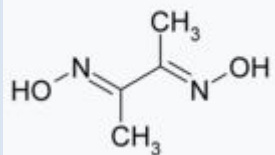


✓ продуктов адсорбции, например, адсорбционные индикаторы.

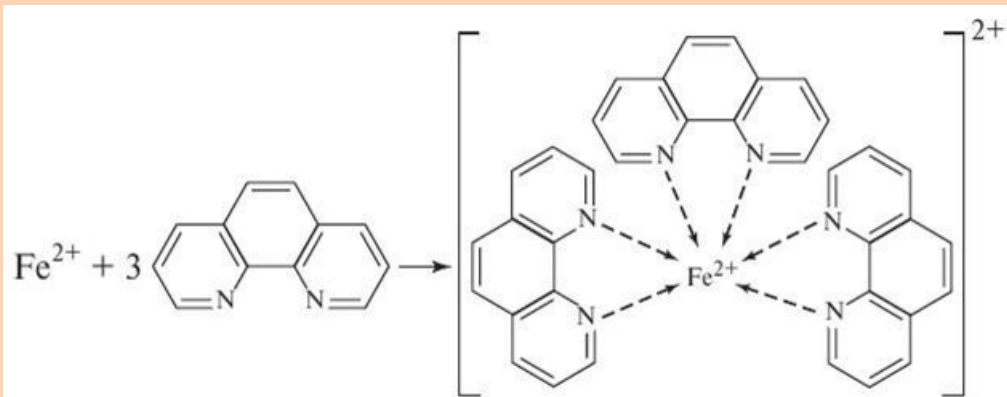
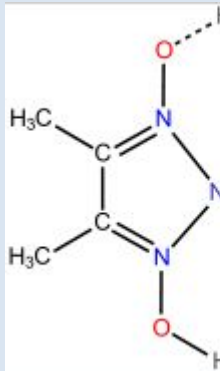
В том числе с проявлением их окислительно-восстановительных свойств.



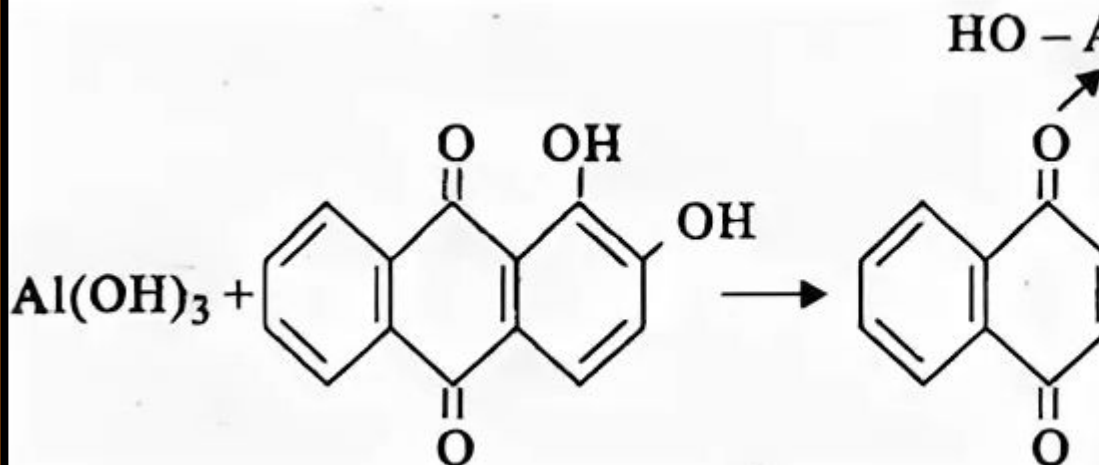
Примеры органических аналитических реагентов



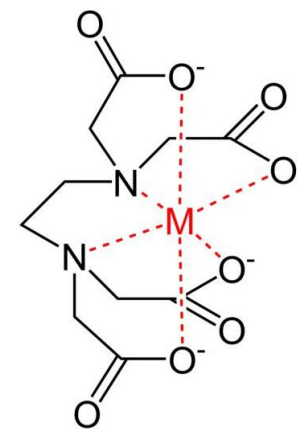
диметилглиоксим



фенантролин



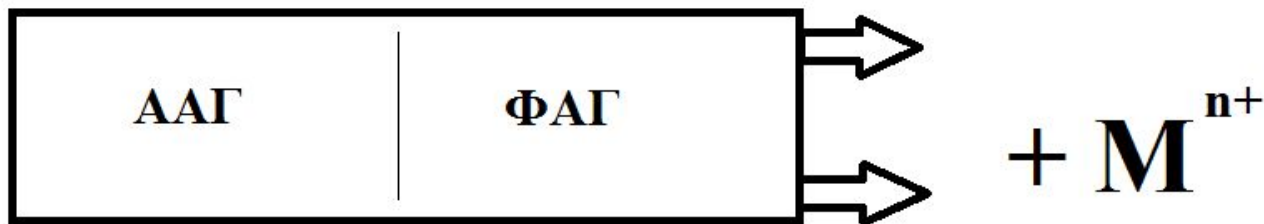
ализарин



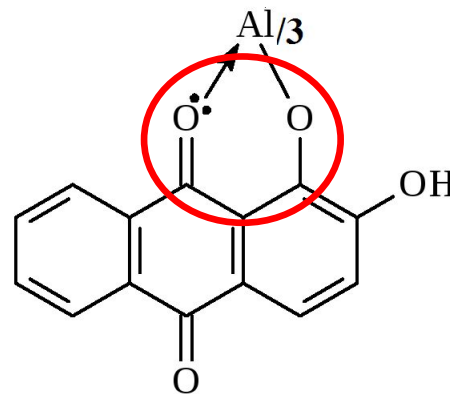
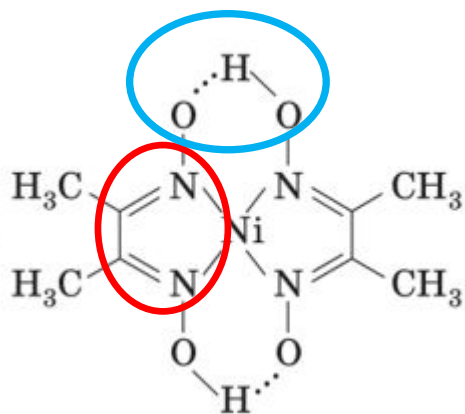
ЭДТА



Строение органических аналитических реагентов



Функционально-аналитическая группировка (ФАГ) – группа атомов в молекуле ОАР, обеспечивающая реакционную способность молекулы ОАР по отношению к некоторым ионам. Отвечает за образование связи.

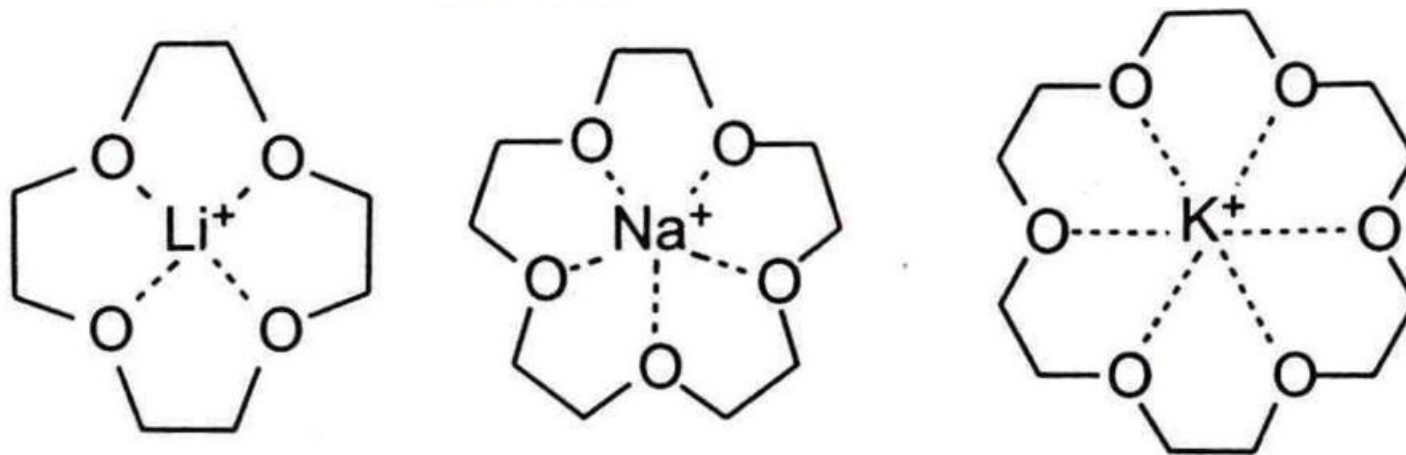


Аналитико-активная группировка (ААГ) – группа атомов в молекуле ОАР, которая обеспечивает проявление аналитического эффекта (хромофорные группы – окраска, гидрофобные группы – образование осадка, гидрофильные группы – растворение осадка и т.д.)

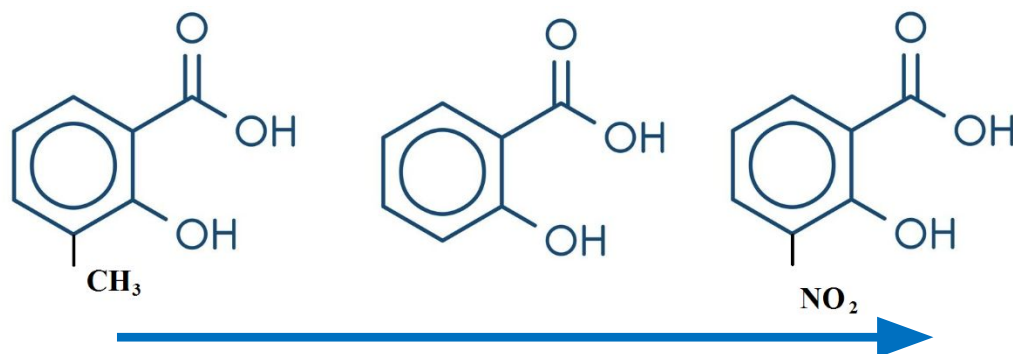


Направленная модификация молекулы ОАР

Влияние на реакционную способность молекулы:

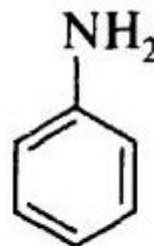
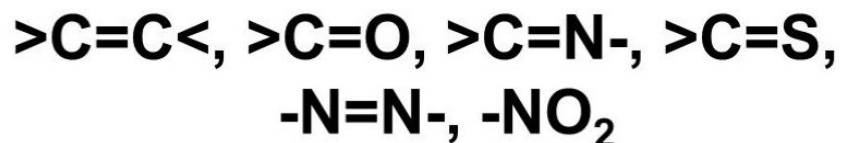


Влияние на кислотные свойства молекулы:



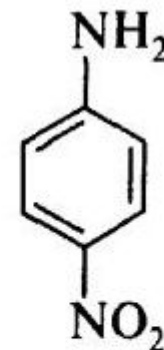
Введение хромофорных групп приводит к появлению окраски соединения:

Хромофорные группы:



анилин

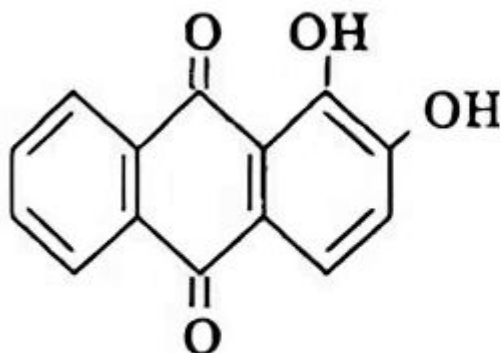
бесцветный



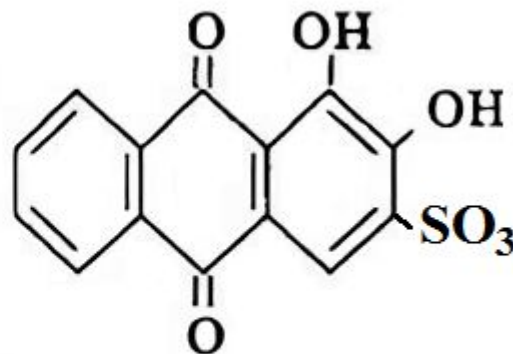
p-нитроанилин

желтый

Введение гидрофильных групп кислотного (SO_3^{2-} , COO^- , AsO_3^-) характера приводит к улучшению растворимости соединения:



ализарин



ализариновый красный



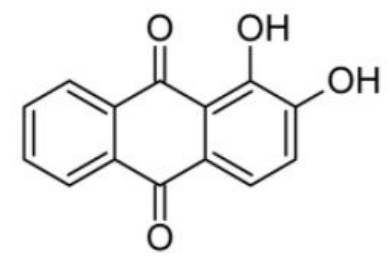
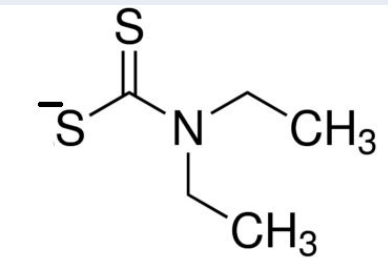
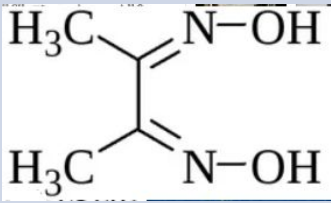
Гипотеза аналогий В.И. Кузнецова

Правила гипотезы аналогий:

1. ОАР, содержащие гидроксильную группу –OH, будут взаимодействовать с теми катионами металлов, которые образуют нерастворимые в воде гидроксиды или гидроксокомплексы и примерно в тех же условиях.
2. ОАР, содержащие гидросульфидную –SH, будут взаимодействовать с теми катионами металлов, которые образуют нерастворимые в воде сульфиды и примерно в тех же условиях.
3. ОАР, содержащие аминную группу, будут взаимодействовать с катионами металлов, образующими в воде аммиакатные комплексы.



Гипотеза аналогий

Функциональная группа	Пример ОАР	Катионы металлов
<p>-OH Неорганический аналог: NaOH</p>	 <p>The structure shows a central six-membered ring with two carbonyl groups (C=O) at the 2 and 4 positions. This ring is fused to two benzene rings at the 5 and 8 positions. The 6 and 7 positions of the central ring have hydroxyl (-OH) groups.</p>	<p>Al, Zn, Ga, Fe и др.</p>
<p>-SH Неорганический аналог: H₂S</p>	 <p>The structure shows a central carbon atom double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to another sulfur atom (S) which has a negative charge. The central carbon is also single-bonded to a nitrogen atom (N). The nitrogen atom is further bonded to two ethyl groups (-CH₂-CH₃).</p>	<p>Hg, Pb, Ag, Cd и др.</p>
<p>-NH₂ Неорганический аналог: NH₃</p>	 <p>The structure shows a central carbon-carbon double bond (C=C). Each carbon is also bonded to a methyl group (H₃C) and an oxygen atom (O). The oxygen atoms are part of hydroxylamine groups (-N-OH) that are coordinated to the carbon atoms.</p>	<p>Ni, Zn, Co, Cu и др.</p>



Достоинства органических аналитических реагентов

1. Возможен синтез органических реагентов с заданными свойствами.
2. Возможность управления избирательностью, чувствительностью аналитической реакции.
3. Большое многообразие органических аналитических реагентов.
4. Высокая чувствительность аналитических реакций с органическими аналитическими реагентами. Высокая интенсивность окраски аналитических форм. Высокая молярная масса аналитической формы.
5. Высокая селективность аналитических реакций с органическими аналитическими реагентами.
6. Возможность образования внутрикомплексных соединений (большая устойчивость, постоянная стехиометрия).



Применение органических аналитических реагентов

1. Обнаружение ионов (качественный анализ):
 - ✓ Образование окрашенного комплексного соединения (изменение цвета раствора)
 - ✓ Образование осадка
 - ✓ Перевод иона в другую фазу – экстракционные ОАР
2. Количественное определение ионов (количественный анализ)
 - ✓ Классические химические методы
 - ✓ Инструментальные методы анализа
3. Маскирование (в качественном и количественном анализе)
4. Разделение и концентрирование ионов металлов



Спасибо за
внимание

