

МЕТОДИЧНА РОЗРОБКА
«ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ЕКО- ТА
БІОТОКСИКАНТІВ»

Зуй М.Ф., Алексєєв С.О.

Рецензенти:

Зайцева Г. М. – завідувача кафедри аналітичної, фізичної та колоїдної хімії Національного медичного університету імені О.О. Богомольця к.х.н., доцент.

Гордієнко О. В. – доцент кафедри органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, к.х.н., доцент.

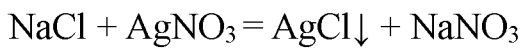
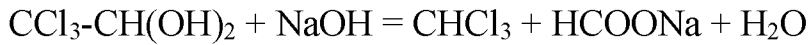
Верба В. В. – асистент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, к.х.н.

Затверджено Вченою Радою хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, протокол № 12 від 12 квітня 2023 року.

М.Ф. Зуй, С.О. Алексєєв. МЕТОДИЧНА РОЗРОБКА «ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ЕКО- ТА БІОТОКСИКАНТІВ». Київ. 2023. 30 с. Методична розробка написана з метою вивчення реакцій якісного визначення деяких поширених неорганічних і органічних токсикантів в об'єктах довкілля і біологічних зразках. Хімічні реакції, наведені в методичній розробці, можуть бути використані, в першу чергу, для ідентифікації токсикантів в природних водах, водних або неконцентрованих сольових витяжках ґрунту, сечі, сироватці крові. Середні кількості при виявленні токсикантів становлять 10 – 100 мг/л у водних розчинах екологічних і біологічних зразків. Більш низькі кількості хімічних сполук (менше 10 мг/л) також можливо виявляти при проведенні частини запропонованих хімічних реакцій. В методичній розробці екологічні і біологічні токсиканти поділені на окремі класи, наприклад, спирти, феноли, карбонільні сполуки, аліфатичні вуглеводні, інші. Для кожного класу обрано ряд найбільш чутливих і цікавих реакцій виявлення токсикантів, які студенти зможуть вивчити і перевірити на модельних розчинах або на реальних зразках в лабораторії. В методичній розробці описано виконання, ефект хімічних реакцій,

указано, що може заважати визначенню, для частини реакцій також наведені межі чутливості. В методичній розробці не представлені методи пробопідготовки зразків перед ідентифікацією, однак методи пробопідготовки необхідно виконати перед проведенням більшості наведених реакцій. Методи пробопідготовки можуть включати розклад зразків кип'ятінням в кислому або лужному розчині, відгонку, фільтрування, випаровування, інші. Методики проведення пробопідготовки представлені в підручниках, наведених в кінці методичної розробки.

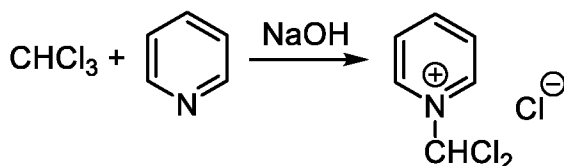
АЛФАТИЧНІ ГАЛОГЕНОВУГЛЕВОДНІ. Для відокремлення галогеновуглеводнів використовують відгонку з водяною парою. **Реакцію розкладу галогеновуглеводнів зі спиртовим розчином лугу** застосовують для ідентифікації хлороформу та інших хлоровуглеводнів. Реакцію проводять при нагріванні з подальшим підкисленням розчину сумішшю $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$, що приводить до помутніння розчину або утворення білого осаду аргентум хлориду:



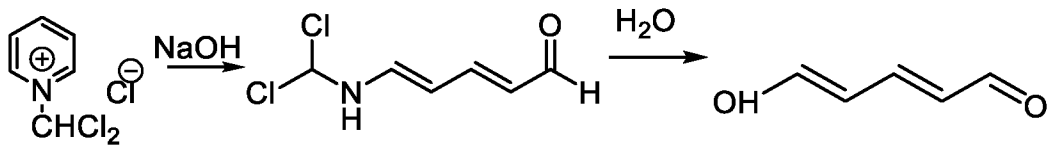
Реакція є малочутливою, неспецифічною, її використовують для підтвердження відсутності хлороформу і інших хлоровуглеводнів. Таку реакцію дають хлороформ, хлоральгідрат, метиленхлорид, дихлороетан, тетрахлорометан, інші хлоровмісні вуглеводні. Реакція має судово-хімічне значення, якщо буде негативний результат.

Виконання реакції. Перед виконанням реакції потрібно обов'язково перевірити наявність хлорид-іонів в пробі і в реактивах. До 1 – 2 мл дистилляту в пробірку вносять 0,5 – 1 мл 10% розчину натрій гідроксиду. Пробірку обережно нагрівають на полум'ї газового пальника впродовж 2 - 3 хв. Після охолодження розчин підкислюють 10% розчином нітратної кислоти до рН 1 - 2. До розчину додають 0,2 – 0,3 мл 0,1 М розчину аргентум нітрату. Утворення білого осаду аргентум хлориду вказує на наявність хлорорганічних речовин.

Реакція Фуджівари. Виконання реакції. До 2 мл дистилляту, який містить хлороформ або інший хлоровуглеводень, додають 0,5 – 1 мл піридину і 2 мл 10% розчину натрій гідроксиду. Суміш перемішують і нагрівають на водяній бані 2 – 3 хв. При взаємодії галогеновуглеводню з піридином в лужному середовищі спочатку утворюється сіль алкілпіридинію:



Далі піридиновий цикл розкривається і утворюється глутаконовий альдегід, що має червонувате забарвлення:



Реакція з лужним розчином купрум(II) сульфату. До розчину, що містить перегнані галогеноуглеводні, додають розчин луку до лужної реакції і декілька крапель купрум(II) сульфату. Суміш обережно нагрівають на водяній бані – утворюється жовтий осад купрум(II) гідроксиду, який перетворюється на цегляно-червоний осад купрум(I) оксиду Cu_2O .

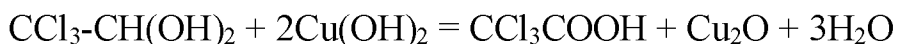
Як було зазначено вище, при нагріванні з розчином луку NaOH галогеноуглеводні розкладаються з утворенням натрій формиату і натрій хлориду або хлоридної кислоти, наприклад:



Форміат відновлює купрум(II) до купрум(I), в результаті чого утворюється червонуватий осад купрум(I) оксиду Cu_2O :

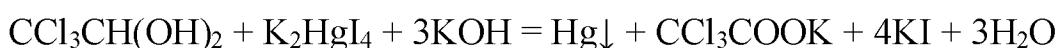


Хлоральгідрат частково окиснюється солями $\text{Cu}(\text{II})$ до трихлороцтової кислоти, частково розкладається лугом до хлороформу:



Дану реакцію виконують для підтвердження наявності хлоральгідрату та хлороформу. Тетрахлорометан не утворює формиату при розкладі лугом, тому не дає червоного осаду Cu_2O .

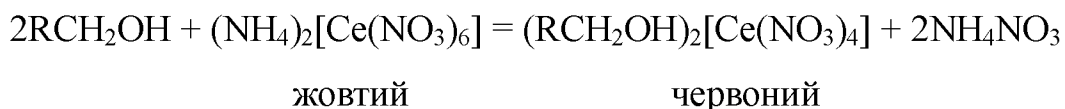
Реакція з реактивом Несслера. Хлоральгідрат можна ідентифікувати з реактивом Несслера. При додаванні до перегнаного хлоральгідрату декількох краплин реактиву Несслера - суміші калій тетраіодомеркуріату і калій гідроксиду утворюється червоний осад гідраргірум(II) оксиду HgO , який поступово відновлюється до сірувато-зеленуватого осаду металевого Гідраргіруму:



Реакція є чутливою. Даній реакції не заважають хлороформ і чотирихлористий карбон.

КОРОТКОЛАНЦЮГОВІ АЛІФАТИЧНІ СПИРТИ. Реакцію окиснення етанолу до оцтового альдегіду можна провести, використовуючи сильні окисники в сильноокислому сульфатному середовищі. В якості таких окисників можна застосувати сполуки церію(IV), калій перманганат, калій дихромат, інші. Дані реакції не є специфічними, з окисниками будуть взаємодіяти різні відновники, а саме аліфатичні спирти, аміни, ненасичені вуглеводні, інші.

Реакція окиснення аліфатичних спиртів сполуками церію(IV) в нітратному середовищі. Утворення фіалково-червоного кольору вказує на присутність спиртової групи - утворюється комплекс церію(IV) зі спиртом, який швидко знебарвлюється в результаті перетворення в сполуки церію (III). Реакція не є специфічною. З солями церію(IV) взаємодіють одно-, багатоатомні спирти, феноли, гідроксикарбонові кислоти, аміни. З солями церію(IV) взаємодіють первинні, вторинні і третинні спирти, які містять до 10 атомів карбону. Червоний колір комплексу церію (IV) спиртом є проміжним при окисненні спиртів солями церію(IV).



Виконання реакції. До 1 мл 0,1 М розчину $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ додають 1 мл водного розчину досліджуваної сполуки. Розчин змінює забарвлення з жовтого на червоний. Якщо утворюється каламуть, до розчину додають 1 мл діоксану до утворення прозорого розчину. Спирти швидко окислюються розчином реактиву, забарвлення зникає.

В реакцію вступають також цукри і гідроксикислоти, інші. Феноли не утворюють червоного забарвлення, однак в діоксановому розчині окиснюються і утворюють продукти окиснення коричневого кольору.

Реакція окиснення аліфатичних спиртів калій перманганатом. Метанол і етанол окиснюються калій перманганатом в середовищі сульфатної або ацетатної кислоти, при цьому рожеве забарвлення калій перманганату зникає і утворюється альдегід:



Виконання реакції. До 0,5 мл водного розчину спирту додають по краплям 0,1 М розчин ацетатної або сульфатної кислоти до рН 2-3 і по краплям 0,05 М розчин KMnO_4 . Знебарвлення розчину вказує на наявність спиртів. Реакції можуть заважати ненасичені вуглеводні, аміни, інші органічні сполуки з відновними властивостями.

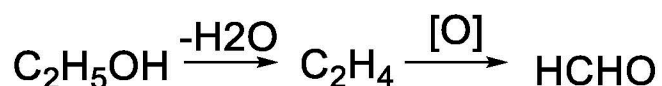
Реакція окиснення аліфатичних спиртів калій дихроматом. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ взаємодіє зі спиртами в сульфатному середовищі з утворенням альдегідів і сполук хрому(III). При цьому проходить окиснення етанолу до ацеталу калій дихроматом:



Калій дихромат відновлюється до хром (III) сульфату, що має зелене забарвлення.

Виконання реакції. До 1 мл водного розчину спирту додають по краплям 1 М сульфатну кислоту до рН 1,0 і 1 мл 1 М розчину дихромату калію до жовто-оранжевого кольору. За необхідності розчин трохи нагрівають. Реакція є достатньо чутливою, має межу виявлення – 5 – 10 мкг/пробу, але не селективною.

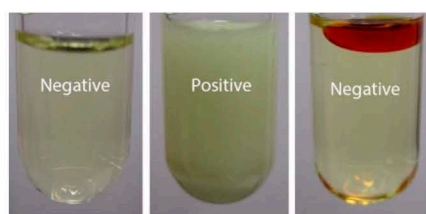
Реакція окиснення метанолу до формальдегіду. Більшість реакцій виявлення метанолу ґрунтується на окисненні метанолу до формальдегіду з подальшим якісним визначенням формальдегіду. Перед визначенням метанолу потрібно перевірити пробу на наявність альдегідів, оскільки інакше можна перевідкрити метанол. Окиснення метанолу слід проводити обережно в розведеній сульфатній кислоті і при охолодженні. При наявності високих концентрацій етанолу або метанолу в пробі може проходити бурхлива реакція, внаслідок якої утворюється етилен і далі формальдегід:



Виконання реакції. До 3 – 5 мл дистилляту, що містить метанол, додають 1 мл сульфатної кислоти (1 : 10), рідину в пробірці при цьому охолоджують, занурюючи пробірку у воду з льодом. Після охолодження до розчину по краплям додають 1% розчин калій перманганату до стійкого рожевого забарвлення. Для підтвердження наявності альдегіду можна зробити реакцію з 2,4-динітрофенілгідразином. Для усунення заважаючого впливу калій перманганату додають по краплям 10-15% розчин натрій сульфіту до знебарвлення. Виконання і ефект реакції дивіться на с. 11.

Реакція утворення естеру етанолу з оцтовою кислотою. Виконання і ефект реакції дивіться на с. 15. Реакція не є специфічною, взаємодіяти з оцтовою кислотою можуть і інші коротколанцюгові аліфатичні спирти.

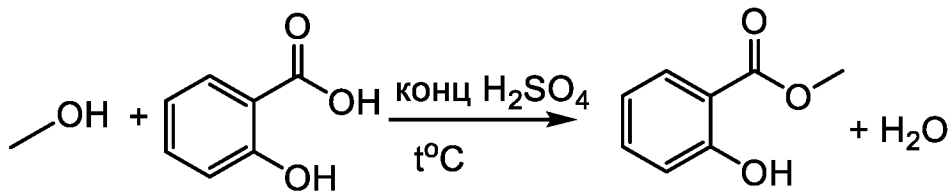
Взаємодія спиртів з йодом з утворенням йодоформу. Виконання реакції. До 1 мл зразку, що містить етанол, додають по краплям розчин I_2 в KI до слабо-жовтого забарвлення. Нагрівають розчин на водяній бані (при температурі 50°C) і спостерігають утворення жовтого осаду йодоформу CHI_3 з характерним запахом:



З наведених реакцій можна зробити висновок, що описані методи окиснення коротколанцюгових аліфатичних спиртів можна використовувати для підтвердження відсутності високих концентрацій етанолу, метанолу, *n*-пропанолу, але вони не підходять для підтвердження наявності даних спиртів, оскільки реакції не є селективними, вони базуються на відновних властивостях аліфатичних спиртів.

Утворення естеру з саліциловою кислотою. Виявлення метанолу та етанолу можна проводити, використовуючи реакцію утворення естеру з саліциловою кислотою.

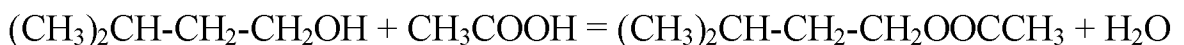
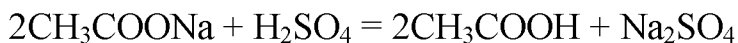
Виконання реакції. До 1 мл розчину або дистиляту, що містить метанол або етанол, додають 1 мл 1 М розчину (або 0,03 г сухої) саліцилової кислоти і 0,3 - 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш нагрівають до 100 °С і обережно виливають у термостійкий стакан з 20 – 25 мл дистильованої води для охолодження – утворюється естер, що має характерний запах:



За допомогою цієї реакції можна виявити 0,5 – 1 мкг метанолу або етанолу в пробі. Реакція не є специфічною, подібну реакцію можуть давати інші спирти. За цією реакцією можна доводити відсутність метанолу та етанолу в пробі.

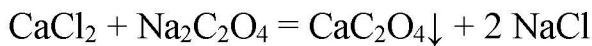
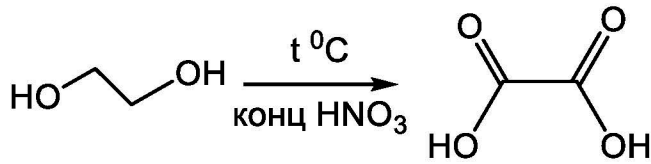
Реакція утворення естеру ізоамілового спирту з ацетатом натрію.

Виконання реакції. В фарфорову чашку додають 1 – 2 мл розчину або дистиляту, що містить ізоаміловий спирт, 0,5 – 1 г сухого ацетату натрію і 0,2 – 0,5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Одержану суміш ретельно перемішують і обережно нагрівають. При наявності ізоамілового спирту відчувається характерний запах ізоамілацетату - фруктової есенції. Запах буде більш сильним, якщо отриману суміш обережно вилити в 20 – 25 мл дистильованої води. Реакція має високу чутливість – до 1 мкг на пробу, однак не є специфічною.

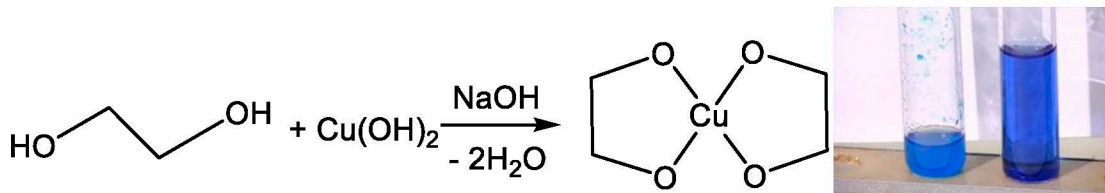


Реакція окиснення етиленгліколю до оксалатної кислоти. **Виконання реакції.** До 1-2 мл дистиляту, що містить етиленгліколь, додають 0,5 – 1 мл концентрованої нітратної кислоти і випаровують в порцеляновій чашці досуха. Сухий залишок розчиняють в 1 мл дистильованої води, переносять розчин в пробірку і додають 1-3 мл 1 М розчину оцтової кислоти і 1 мл 0,1 М розчину кальцій хлориду. Утворюється білий осад, який обережно фільтрують крізь

паперовий фільтр, промивають декілька разів водою і обробляють на фільтрі 1 М сульфатною кислотою. При цьому осад кальцій оксалату розчиняється. В розчині оксалат можна визначити за допомогою солей кальцію або з калій перманганатом (виконання реакції див. на с. 21 – 22).

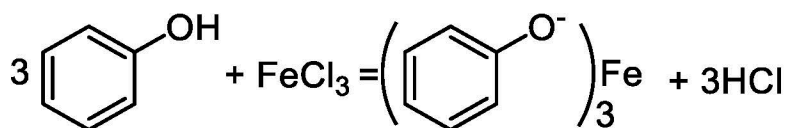


Взаємодія етиленгліколю з купрум(II) сульфатом. Відома реакція багатоатомних аліфатичних спиртів, наприклад, етиленгліколю з розчином CuSO_4 в лужному середовищі з утворенням яскраво синього розчинного комплексу купрум гліколяту. Заважають: сполуки, що утворюють розчинні комплекси з купрумом, зокрема аміни.



Виконання реакції. До 1 мл водного розчину багатоатомного спирту додають розчин лугу до сильнолужного середовища ($\text{pH} \geq 11-12$) і декілька краплин 1 М водного розчину купрум (II) сульфату CuSO_4 . Розчин добре струшують – отримують прозорий синій розчин купрум (II) гліколяту.

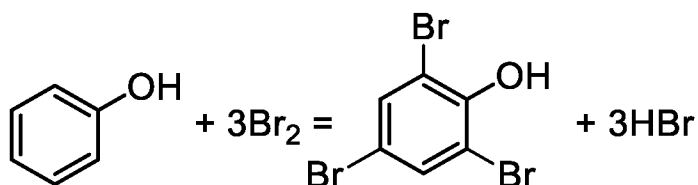
ФЕНОЛИ. Реакція з ферум(III) хлоридом. Феноли взаємодіють з розчинами солей феруму(III), утворюючи забарвлені комплекси.



Виконання реакції. До 0,5 мл водного або спиртового розчину фенолу додають 0,5 мл 2 - 5% розчину ферум(III) хлориду FeCl_3 . Спостерігають фіалкове забарвлення ферум(III) феноляту. Реакція є набагато менш чутливою порівняно з реакцією з бромною водою. Реакція не є селективною, з солями феруму(III) взаємодіють фенол, крезолі, ксиленоли, оксипіридин, оксихінолін, інші сполуки,

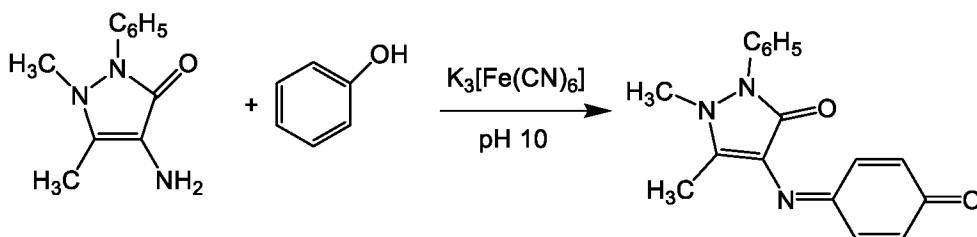
що містять фенольні групи, а також еноли, гідроксипохідні ароматичних гетероциклів.

Реакція з бромною водою. Феноли легко взаємодіють з бромною водою, утворюючи трибромфенол.



Виконання реакції. До 1,0 мл водного розчину, який містить фенол додають по краплям бромну воду і струшують. Розчин має знебарвлюватися і випадає осад трибромфенолу. Реакція не є специфічною. Заважають органічні і неорганічні сполуки, які мають відновні властивості, наприклад, альдегіди, кетони, аміни.

Взаємодія з 4-аміноантипірином. Метод оснований на утворенні забарвлених сполук при взаємодії фенолів з 4-аміноантипірином за наявності $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ або $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при pH 10:



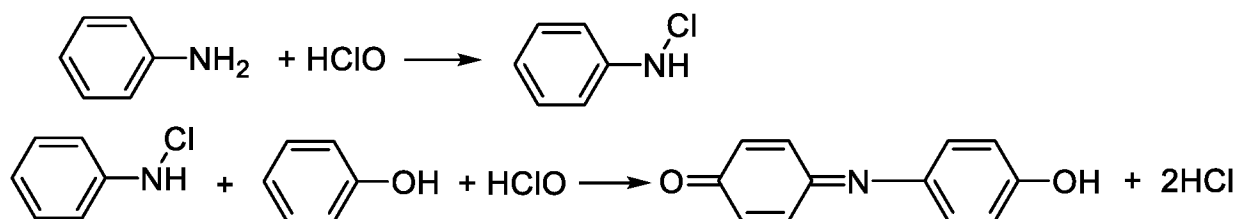
Методика дозволяє визначати феноли, що містять в *para*-положенні фенолу групи: $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{SO}_3\text{H}$, атоми галогену. Оптимальне pH для їх визначення 8 – 10. Не реагують з 4-аміноантипірином *n*-крезол, *n*-алкил, *n*-арил, *n*-нітро-, *n*-бензоїл, *n*-нітросо-, *n*-карбонілзаміщені феноли. Заважають визначенню: нафтопродукти – вилучають екстракцією хлороформом; окисники Cl_2 , ClO^- , ClO_2^- - усувають додаванням відновників – $\text{Fe}(\text{II})$, AsO_3^{3-} .

Виконання реакції. До 2 – 3 мл розчину, який містить перегнані з кислого зразку феноли, додають аміачний буферний розчин до pH 9 – 9,5, 0,5 мл 3,5% розчину 4-аміноантипірину, 5 мл 20% розчину персульфату амонію. Розчин добре перемішують після додавання кожного реагенту і залишають на 30-45 хв. Після

чого додають 1 – 2 мл суміші розчинників ізоаміловий спирт:хлороформ (2:1) і струшують розчин. Утворення жовто-червонуватого органічного шару вказує на наявність фенолів. Реакція є чутливою.

Реакція утворення індофенолу (індофенольна проба). Під час окиснення фенолів і амінів утворюються забарвлені індофеноли. Дана реакція характерна для фенолів, у яких відсутні замісники в *пара*-положенні. Дана реакція має негативне судово-хімічне значення, використовується для підтвердження фенолу в дистилаті.

Виконання реакції. До 0,5 – 1 мл дистилату, що містить феноли, додають 1 мл 1% розчину аніліну і 2 мл 3 – 5% розчину натрій гіпохлориту або розчину хлорного вапна – суміші гіпохлориту, кальцій хлориду і гідроксиду. Поява брудно-фіалкового забарвлення внаслідок утворення індолу вказує на наявність фенолу. Якщо до розчину додати трохи концентрованого амоніаку, колір розчину зміниться на синій. При підкисленні розчину хлоридною кислотою до рН 1 забарвлення змінюється на рожеве.



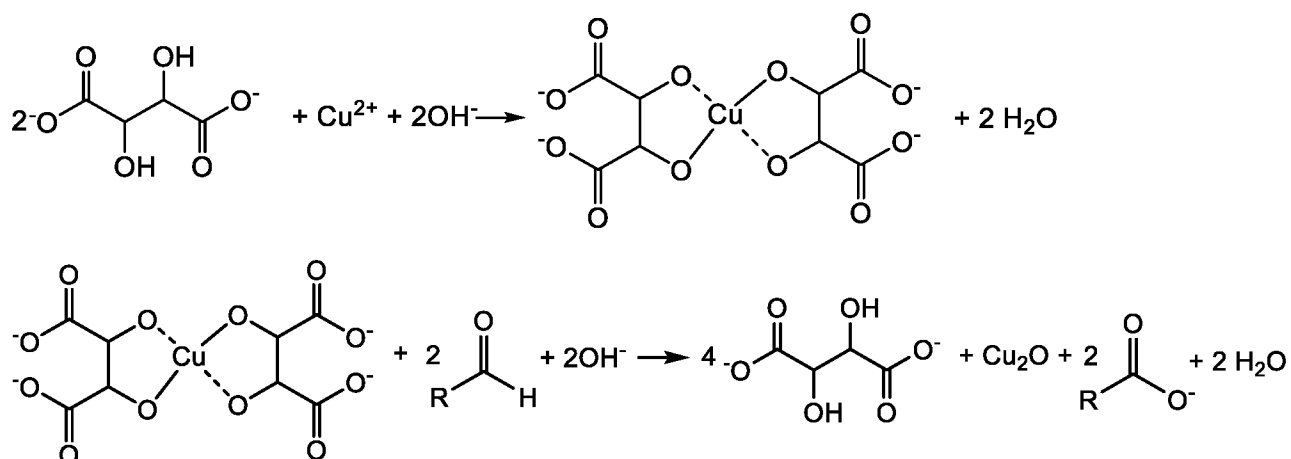
КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ. Реакція з аргентум амоніакатом (реакція срібного дзеркала). При взаємодії амоніачного розчину аргентуму з коротколанцюговими аліфатичними альдегідами виділяється металевий Аргентум:



Виконання: до 0,5 мл водного розчину, який містить карбонільну сполуку, додають 0,5 - 1 мл свіжоприготованого реактиву Толенса. Якщо срібне дзеркало не утворюється відразу, обережно нагрівають до 50 - 60 °С. Реакція є недостатньо селективною і малочутливою. У реакцію вступають: альдегіди, α -дикетони, багатоатомні феноли, α -нафтоли, гідразини, інші сполуки.

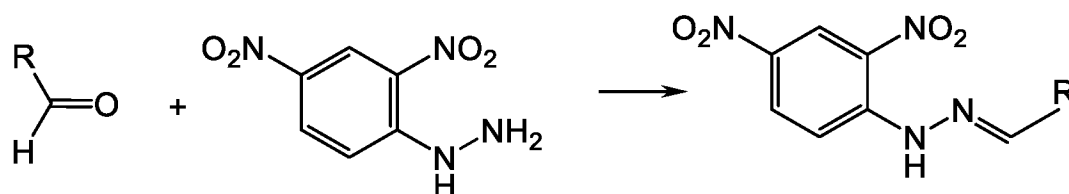
Приготування амоніакату срібла (реактив Толенса): 10% водний розчин AgNO_3 змішують з рівним об'ємом 10% водного NaOH . Осад, що випав, розчиняють у концентрованому (розчині амоніаку. Реактив готують безпосередньо перед використанням і зберігають не більше доби, оскільки при подальшому зберіганні реактив може вибухнути.

Реакція з купрум(II) тартратом в лужному середовищі (реактивом Фелінга): 3 – 5 крапель водного розчину формальдегіду нагрівають 5 хв на киплячій водяній бані з 2 – 3 мл розчину реактиву Фелінга. Утворення жовто-червоного осаду Cu_2O свідчить про наявність у пробі альдегідів або інших сильних відновників. Ароматичні альдегіди у реакцію не вступають.



Приготування розчину купрум (II) тартрату (реактиву Фелінга): 1,5 - 2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 25 мл води і змішують з 25 мл водного розчину, що містить 8,5 г сегнетової солі ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) та 2,5 г NaOH безпосередньо перед використанням.

Реакція з 2,4-динітрофенілгідразином (ДНФГ). Виконання реакції. До 0,5 – 1 мл розчину ДНФГ додають 1 – 2 мл водного розчину досліджуваної сполуки. Між альдегідом і ДНФГ відбувається взаємодія:



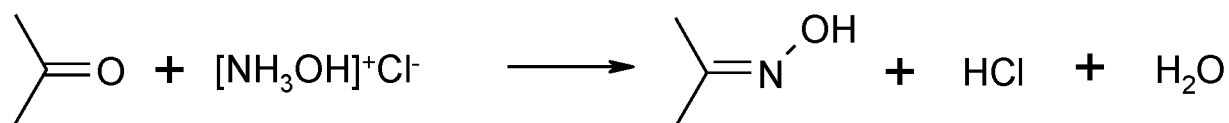
При взаємодії ДНФГ з карбонільними сполуками утворюється білий, оранжевий, жовтий або червоний осад відповідного гідрозону. Якщо осад не

випав одразу, можна почекати 10-15 хв, або нагріти на водяній бані і охолодити до кімнатної температури.

Розчин ДНФГ (реактив Бреді). 0,5 - 1 г 2,4-динітрофенілгідразину солянокислого розчиняють в 10-15 мл води і додають 1 - 2 мл концентрованої хлоридної або сульфатної кислоти. До розчину додають 10 – 15 мл етанолу або ацетонітрилу, ретельно перемішують і фільтрують.

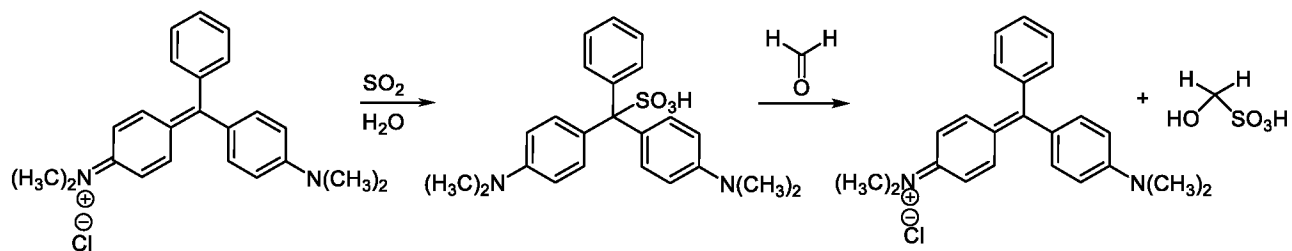
Взаємодія з гідроксиламін гідрохлоридом. Карбонільні сполуки взаємодіють з гідроксиламін гідрохлоридом з утворенням відповідних оксимів, при цьому утворюється хлоридна кислота, яку можна виявити за зміною забарвлення кислотно-основного індикатора, наприклад, метилоранжу.

Виконання реакції. До 1 мл водного розчину карбонільної сполуки додають 1 мл етанолу та декілька краплин 1% розчину метилоранжу. Якщо індикатор змінив забарвлення на червоне або інтенсивно жовте, пробу нейтралізують 0,05 М розчином NaOH або HCl, досягаючи такого жовтого забарвлення, яке має водний розчин метилоранжу при рН 7. Після чого додають 1 мл 1 % водного розчину гідрохлориду гідроксиламіну. В результаті взаємодії карбонільної сполуки з $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ утворюється оксим та виділяється хлористий водень, що призводить до зміни забарвлення індикатора метилоранжу на червоне.



В реакцію вступають аліфатичні та ароматичні альдегіди, кетони. Заважають вуглеводи: глюкоза, фруктоза, сахароза, інші.

Реакція формальдегіду з малахітовим зеленим. Малахітовий зелений є трифенілметановим барвником. При взаємодії з сульфитною кислотою хіноїдна структура барвника руйнується, при цьому утворюється незабарвлена сульфенова лейкокислота малахітового зеленого. При додаванні альдегіду від молекули лейкосульфо кислоти відщеплюється сульфогрупа, що зв'язана з атомом карбону, і утворюється хіноїдний барвник зеленого кольору. Альдегід при цьому перетворюється у гідросульфитну похідну. Схема утворення барвник-сульфенової кислоти з малахітовим зеленим та її взаємодія з альдегідом така:

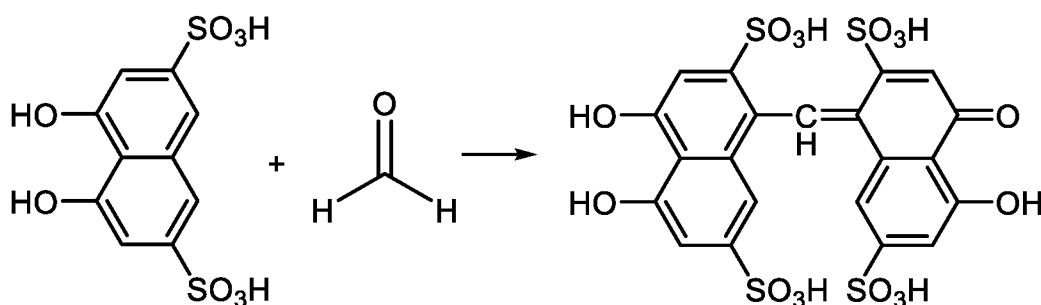


В реакцію вступають алифатичні альдегіди та ацетон. Гліоксаль, цукри, ароматичні гідроксиальдегіди, α,β -ненасичені альдегіди не реагують. Заважають сполуки, що легко взаємодіють з SO_2 : окисники, аміни, тощо. Замість малахітового зеленого можна використати бриліантовий зелений або фуксин, однак фуксин є набагато небезпечнішим, ніж інші два барвники, оскільки має канцерогенні властивості.

Виконання реакції. Декілька крапель водного нейтрального розчину альдегіду за допомогою капіляру поміщають на індикаторний папір, що просочений лейкосульфокислотою малахітового зеленого, через 1- 2 хвилини спостерігають утворення зеленої плями малахітового зеленого.

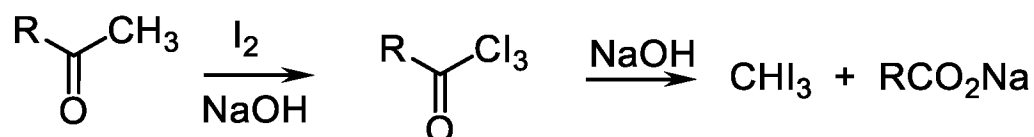
Приготування індикаторного папірця, просоченого лейкосульфокислотою малахітового зеленого: 0,1 – 0,3 г малахітового зеленого додають до 6 – 10 мл води і переводять в розчин, додаючи 3 – 5 г натрій сульфату при нагріванні, розчин фільтрують. В холодний жовтуватий фільтрат занурюють смужки тонкого фільтрувального паперу і висушують їх на повітрі.

Взаємодія з хромотроповою кислотою. Виконання реакції. До 1 мл розчину, що містить формальдегід, додають 0,2 мл 1% розчину хромотропової кислоти в концентрованій сульфатній кислоті, 1,0 – 2,0 мл концентрованої сульфатної кислоти і обережно перемішують. Суміш обережно нагрівають на водяній бані при температурі 50 – 60 °С. Якщо в розчині присутній формальдегід, з'являється фіалкове забарвлення.



Реакція є дуже чутливою – межа виявлення становить 1 мкг/пробу. За допомогою даної реакції виявляють формальдегід в біоматеріалі. Виявленню формальдегіду не заважають інші коротколанцюгові аліфатичні альдегіди: оцтовий, пропіоновий, масляний. Однак можуть заважати речовини, що утворюють формальдегід при гідролізі.

Взаємодія метилкетонів з йодом в лужному середовищі. Йодоформна реакція. Виконання реакції. До 1 мл водного (або водно-діоксанового) розчину карбонільної сполуки додають 1 мл 10% розчину амоніаку і по краплинах 1% розчин йоду в 2% розчині KI до стійкого жовтого забарвлення. Якщо осад йодоформу не випадає, суміш трохи нагрівають на водяній бані при 30-40 °С. При цьому відбувається окисно-відновна реакція, в результаті якої утворюється осад йодоформу CHI_3 з характерним запахом:



Чутливість реакції – 0,1 мг метилкетону/пробу. Реакція не є селективною, аналогічний продукт утворює етанол. На відміну від етанолу ацетон/метилкетон вступають в реакцію за набагато м'якших умов без нагрівання і при менш лужному рН.

В реакцію вступають метилкетони і аліфатичні спирти, однак похідні оцтової кислоти (естери, аміди) та сполуки з електроноакцепторними замісниками ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{NO}_2, -\text{CH}_2-\text{CN}$, тощо) не взаємодіють з йодом. Реакція має судово-хімічне значення при негативному результаті.

Реакція карбонільних сполук з нітропрусидом натрію. В лужному середовищі метилкетони дають з нітропрусидом натрію інтенсивне червоно-жовте забарвлення, яке переходить у рожево-фіалкове при підкисленні оцтовою кислотою.

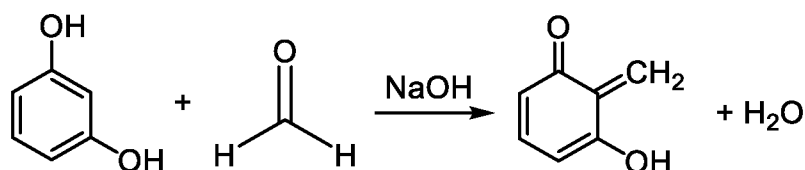


В результаті реакції нітропрусиду з метилкетонем утворюється ізонітрозосполуки, при цьому Fe(III) відновлюється до Fe(II).

Кетони, молекули яких не містять метильних або метиленових груп, що зв'язані з СО-групами, не взаємодіють з нітропрусидом. Реакція не є селективною. Крім метилкетонів з нітропрусидом взаємодіють всі сполуки, що містять активовану метиленову групу, а саме інден, піррол, індол, резорцин та інші. Забарвлення кетонів з нітропрусидом наступне: ацетону – рожеве, ацетофенону – синє, ацетилацетону – пурпурне або синє.

Виконання реакції. До 0,2 - 0,5 мл водного або водно-етанольного розчину метилкетону, наприклад, ацетону, додають по краплинам 5% водний розчин нітропрусиду натрію і 1-3 краплини 30%-ого розчину NaOH. Через 1-3 хв після виникнення легкого забарвлення додають 1-2 краплини концентрованої оцтової кислоти. Червоне або синє забарвлення вказує на присутність метилкетону. Реакція неселективна, чутлива, має судово-хімічне значення при негативному результаті.

Реакція з резорцином. Альдегіди утворюють з резорцином в лужному середовищі забарвлені речовини. Наприклад, формальдегід взаємодіє з резорцином з утворенням фенолу рожевого кольору:

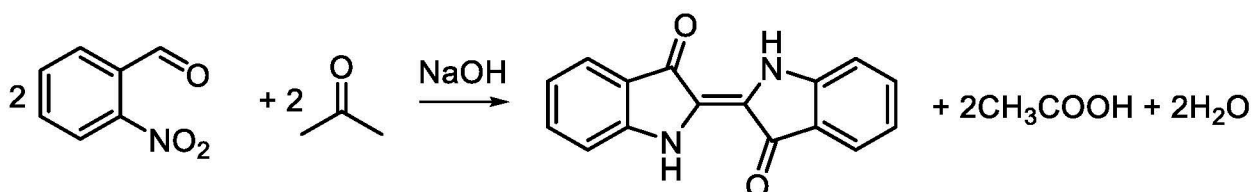


Для проведення реакції потрібно відділити формальдегід від матриці зразку перегонкою.

Виконання реакції. До 0,5 – 1 мл дистилату формальдегіду додають 0,5 мл 1 М розчину NaOH і 1 мл 1 % водного розчину резорцину. Паралельно проводять холостий дослід, який містить всі реактиви крім формальдегіду. Обидві пробірки нагрівають на водяній бані 3 – 5 хв. В досліджуваному розчині має з'явитися рожеве забарвлення. В холостому досліді може бути зеленувате забарвлення внаслідок продуктів розкладу резорцину. Реакція – дуже чутлива, межа виявлення становить 0,3 мкг/пробу.

Реакція не є специфічною. Також з резорцином реагують галогеновуглеводні в лужному середовищі з утворенням рожевого забарвлення. Реакцію використовують для підтвердження відсутності альдегідів.

Визначення метилкетонів з *o*-нітробензальдегідом. При взаємодії *o*-нітробензальдегіду з ацетоном або іншим метилкетоном в лужному середовищі утворюється органічний барвник індиго:



Виконання реакції. Варіант 1. До 0,5 – 1 мл водного розчину або дистилляту, що містить метилкетон (наприклад, ацетон), додають 1 мл водного розчину *o*-нітробензальдегіду, який підлужений 0,1 М розчином NaOH до рН 11 – 12. Розчин обережно нагрівають до 30 – 40 °С, до охолодження до кімнатної температури суміші додають 1 мл хлороформу або метиленхлориду. Після струшування органічний шар забарвлюється в синій колір, характерний для індиго.

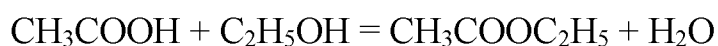
Варіант 2. Пробірку, що містить 2 – 5 мл дистилляту метилкетону (наприклад, ацетону), закривають пробкою, зробленою зі скрученого фільтру, змоченого розчином *o*-нітробензальдегіду в 5% розчині натрій гідроксиду або K₂CO₃. Пробірку обережно нагрівають. Ацетон, який випаровується, уловлюється фільтрувальним папером з нанесеним реактивом і колір паперу перетворюється з жовтого в синій колір, характерний для барвника індиго. Замість фільтру, скрученого пробкою, можна використати просто фільтр, змочений відповідними реактивами, який тримають над пробіркою при нагріванні розчину.



Реакція є неселективною, її дають речовини, які при гідролізі утворюють ацетильну групу. Має судово-хімічне значення для підтвердження відсутності метилкетону.

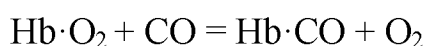
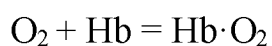
Реакція з фурфуролом. Виконання реакції. До 1 мл дистилляту, що містить ацетон, додають 3 – 5 крапель етилового 1% розчину фурфуролу і 3 краплі 10% розчину лугу. Розчин перемішують і через 5 хв до розчину додають 10 краплин розчину хлоридної кислоти (1:1). Спостерігають утворення червонуватого забарвлення розчину.

ЕСТЕРИ. Реакція утворення етилацетату. Виконання реакції. До 2 мл розчину, що містить ацетат-іони, додають 5 – 10 крапель 10% розчину H_2O_2 і обережно випаровують до вологого залишку. Після охолодження додають декілька краплин концентрованої сульфатної кислоти і 0,2 – 0,5 мл етанолу. Розчин швидко перемішують і відчують фруктовий запах (запах яблучної есенції). В результаті взаємодії ацетат-іонів з етанолом за наявності сульфатної кислоти утворюється етилацетат:



КАРБОН МОНОКСИД. Зразок – цільна кров, законсервована гепарином, етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА) або калій флуоридом/оксалатом.

При взаємодії гемоглобіну Hb з киснем утворюється оксигемоглобін $\text{Hb}\cdot\text{O}_2$. При взаємодії гемоглобіну з CO утворюється більш стійкий комплекс карбоксигемоглобіну $\text{Hb}\cdot\text{CO}$:



Реакція з розчином гідроксиду натрію (проба Гоппе-Зейлера).
Виконання реакції. До певного об'єму крові (0,5 - 1 мл) додають таку ж кількість 30% розчину NaOH . Кров, що містить карбоксигемоглобін, залишається червоною, що не містить – буріє.

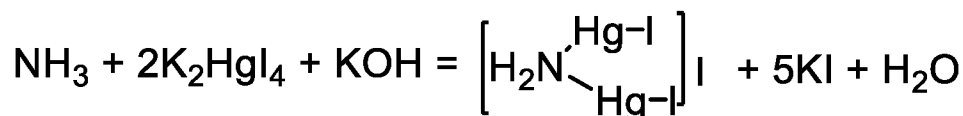
Реакція з калій гексаціанофератом $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (проба Бюркера). Пробу крові об'ємом 0,1 мл розводять водою в 100 разів. До отриманого розчину додають декілька крапель 1% розчину $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Кров, що містить карбоксигемоглобін, залишається червоною, що не містить – жовтуватого кольору.

Реакція з купрум(II) сульфатом (проба Залеського). 0,1 мл зразка крові розводять в 100 разів. До 5 мл проби додають 5 крапель 10% розчину CuSO_4 . Суміш добре перемішують. Кров, що містить карбоксигемоглобін, стає пурпурно-червоною, що не містить – зеленуватого кольору.

Реакція з амоній гідроксидом. До 0,1 мл крові додають 2 мл 0,01 М розчину амоній гідроксиду і 10 с інтенсивно перемішують. Рожеве забарвлення порівняно з червоним вказує на наявність карбоксигемоглобіну.

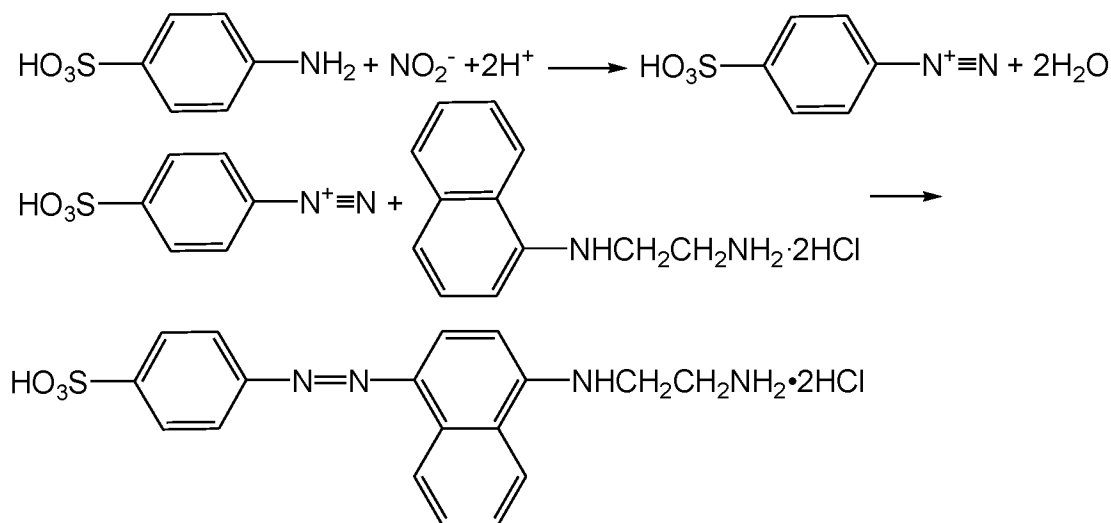
Описані вище якісні реакції на карбоксигемоглобін є малочутливими і непридатні для визначення низьких концентрацій карбоксигемоглобіну.

ІОНИ АМОНІЮ і АМОНІАК. Для визначення іонів амонію або амоніаку використовують чутливу якісну реакцію з реактивом Несслера – суміші сполук K_2HgI_4 і KOH , при взаємодії з яким утворюється нерозчинна сполука – дийододимеркурій амоній йодид бурого кольору:



Виконання реакції. До 0,5 мл водного розчину, який містить амоній, по краплинам додають реактив Несслера до утворення бурого осаду. Дану реакцію можна проводити крапельним методом на скельці. Проведенню даної реакції можуть заважати іони Феруму(II), Мангану(II), інш. металів, які утворюють нерозчинні гідроксиди бурого кольору і солі Бісмуту(III), Стибію(III, V), Стануму (II, IV), інш., які утворюють нерозчинні забарвлені йодиди. Для усунення заважаючого впливу катіонів металів можна додати калій флуорид, сегнетову сіль для зв'язування їх в стійкі комплекси.

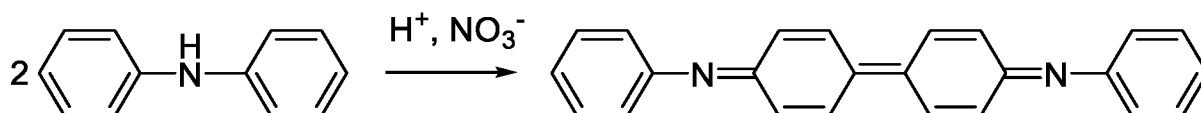
НІТРИТИ. **Реакція з реактивом Грісса.** Для якісного визначення нітритів використовують чутливу і селективну реакцію з реактивом Грісса – суміші сульфанілової кислоти та *N*-(1-нафтил)етилендіаміну дигідрохлориду, при цьому утворюється органічний барвник рожевого/малинового кольору.



Виконання реакції. До 1 мл водного розчину, що містить нітриту, додають декілька крапель 1 М хлоридної кислоти і 1 мл реактиву Грісса, розчин перемішують і залишають на 5 хв. Після чого додають 2 – 3 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5 або фосфатного буферного розчину з рН 6,5 – 7, розчин ретельно перемішують. При наявності нітритів утворюється рожеве забарвлення. Хоча реакція є достатньо селективною, виявленню нітритів можуть заважати сильні окисники і відновники. Межа виявлення становить 1 – 2 мкг/пробу.

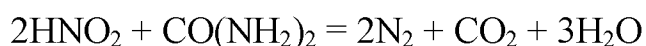
Приготування реактиву Грісса: змішують однакову кількість: 25 мл 1% (10 мг/мл) розчину сульфанілової кислоти в 5% фосфатній кислоті і 25 мл 1% розчину *N*-(1-нафтил)етилендіаміну дигідрохлориду. Розчин реактиву Грісса готують безпосередньо в день використання. Вихідні розчини для приготування реактиву Грісса можна приготувати за день до використання і зберігати в холодильнику. Замість *N*-(1-нафтил)етилендіаміну дигідрохлориду можна використати 1-нафтиламін гідрохлорид, але цей реактив є набагато токсичнішим за попередній.

НІТРАТИ і НІТРИТИ. Реакція з дифеніламіном. Нітрати і нітриту взаємодіють з дифеніламіном в середовищі концентрованої сульфатної кислоти. При цьому дифеніламін окиснюється до дифенілбензидину:



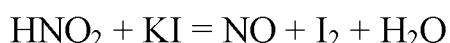
Виконання реакції. Стінку пробірки змочують водним розчином, що містить нітрати або нітрیتی, додають по краплинам розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. Спостерігають утворення синього забарвлення. Реакція не є специфічною, крім іонів нітрату і нітриту, з дифеніламіном можуть реагувати інші окисники, наприклад, іони дихромату, перманганату, інш.

При визначенні нітрат-іонів для усунення впливу нітрит-іонів водний розчин, який містить суміш нітрат- і нітрит-іонів, можна попередньо прокип'ятити 5-10 хв, додавши трохи сухої сечовини або амоній хлорид. При цьому нітрیتی розкладаються:



Також можна розкласти нітрит-іони, додавши розчин або суху сульфанілову кислоту і прокип'ятити розчин.

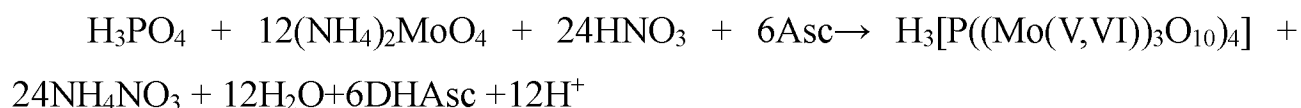
Реакція з калій йодидом. При взаємодії нітрат- і нітрит-іонів з калій йодидом в кислому середовищі відбувається окисно-відновна реакція і виділяється вільний йод:



Виконання реакції. До 1 мл водного розчину аналітів додають 0,5 – 1 мл 1 М розчину KI і по краплинам 0,1 М розчин хлоридної або оцтової кислоти до рН 1-3. Йод, що виділився, можна проекстрагувати бенzenом, хлороформом або іншим органічним розчинником. При використанні оцтової кислоти реакція є селективною для визначення нітрит-іонів в присутності нітрат-іонів. Визначенню нітратів і нітритів заважають інші окисники, які відновлюють йодид до йоду – іони феруму(III), дихромат-, перманганат-іони, інші.

ФОСФАТИ. Реакція з молібденовою рідиною і аскорбіною кислотою (утворення синьої фосфорномолібденової гетерополікислоти). Фосфати взаємодіють з молібденовою рідиною за наявності нітратної кислоти і відновника з утворенням синьої гетерополікислоти (ГПК). Реакція є достатньо чутливою і

селективною. Однак можуть заважати сполуки вольфраму, ванадію, арсену, силіцію, які утворюють ГПК в схожих умовах однакового забарвлення. Для усунення заважаючого впливу силікату додають тартратну кислоту та розводять розчин. Оскільки кількості інших заважаючих сполук в реальних зразках зазвичай є набагато меншими, ніж фосфатів, вони не повинні заважати виявленню фосфатів.



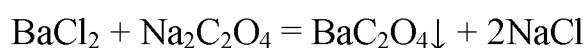
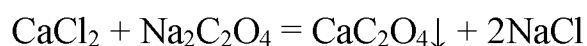
Де Asc – аскорбінова кислота, DHAsc – дегідроаскорбінова кислота

Виконання реакції. До 1 мл водного розчину фосфату додають 0,5 мл концентрованої нітратної кислоти. Розчин кип'ятять 2 – 3 хв, потім додають трохи сухої тартратної кислоти, 3 мл молібденової рідини, 1 мл 2,5% розчину аскорбінової кислоти, чекають 10 – 5 хв, при цьому забарвлення розчину змінюється на синє.

Взаємодіяти з молібденовою рідиною будуть лише вільні іони фосфату. Фосфат, зв'язаний в складні біохімічні сполуки і нерозчинні фосфати, поліфосфати потрібно перед визначенням перевести в незв'язаний стан.

Приготування розчину молібденової рідини. До 50,0 мл розчину сульфатної кислоти (5:3) додають 20,0 мл 3% розчину молібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 20,0 мл 2,5% розчину аскорбінової кислоти і доводять до 100 мл водою, добре перемішують.

ОКСАЛАТИ. Реакція з кальцій або барій хлоридом. Оксалати утворюють нерозчинні солі білого кольору з іонами лужноземельних металів, які погано розчинні в оцтовій кислоті, але розчиняються в мінеральних кислотах.



Виконання реакції. До 1 - 3 мл розчину, який містить оксалат-іони, додають оцтову кислоту до рН 3 і 0,5 – 1 мл 0,1 М розчину кальцій або барій хлориду. При

наявності оксалату утворюється білий осад. Реакція не є селективною, оскільки таку ж саму реакцію дають сульфати, силікати.

Реакція з калій перманганатом. Оксалати і оксалатна кислота мають відновні властивості і взаємодіють з окисниками. Наприклад, для тест-визначення можна використовувати взаємодію оксалат-іонів з калій перманганатом в сульфатнокислому середовищі при нагріванні.

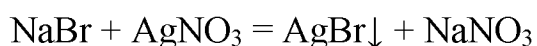


Виконання реакції. До 1 мл розчину, який містить оксалат-іони, додають 1 М сульфатну кислоту до рН 1 – 2, по краплинам 0,1 М розчин перманганату калію до стійкого рожевого забарвлення і нагрівають розчин до 60 °С на водяній бані. Знебарвлення розчину вказує на наявність оксалату.

Реакція не є селективною, заважають інші відновники, наприклад, сульфіти, сульфіди, метали в нижчих ступенях окиснення, а також органічні речовини – аміни, спирти, карбонільні сполуки, інш.

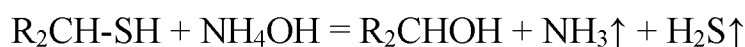
БРОМІДИ І БРОМООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ. Взаємодія броміду, що утворився при розкладі броморганічних сполук з аргентум нітратом.

Виконання реакції. 1 мл водного перегнаного розчину, який містить броморганічні сполуки, кип'ятять з 1 мл 5 М розчину NaOH 5 хв, охолоджують і нейтралізують 2М розчином нітратної кислоти до рН 4-5. До 1 мл прозорого розчину додають 0,1 мл 2 М розчину нітратної кислоти, чекають 5-10 с і додають декілька краплин 0,1 М розчину AgNO₃. При наявності бромід-іонів утворюється жовтуватий осад аргентум броміду, розчинний в амоніаку.



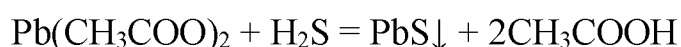
Аргентум бромід можна відфільтрувати, добре промити на фільтрі 0,1 М розчином нітратної кислоти і розчинити в 1 М розчині амоніаку або натрій тіосульфату.

СУЛЬФІДИ І СУЛЬФУРОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ. При нагріванні на водяній бані первинних та вторинних тиоспиртів з концентрованим амоніаком утворюється гідроген сульфід:



Третинні тиоспирти і тіокетони не гідролізують в таких умовах.

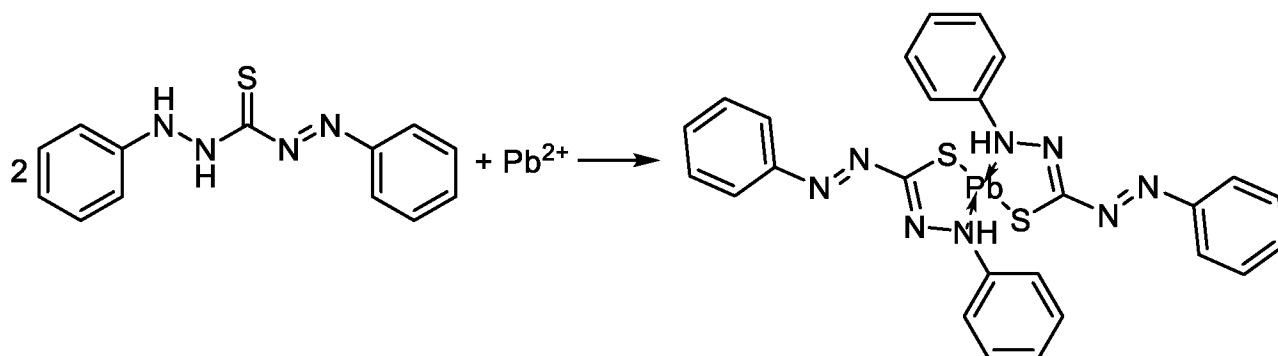
Виконання реакції. До 1 мл водного розчину, який містить аналіт, додають 0,5 – 1 мл концентрованого амоніаку до рН 10, і нагрівають пробірку на киплячій водяній бані. При цьому отвір пробірки накривають фільтрувальним папером, просоченим розчином плюмбум ацетату. Утворення чорної або сірої плями плюмбум сульфиду вказує на присутність сульфід-іонів в розчині:



ТОКСИЧНІ МЕТАЛИ. До токсичних металів відносять сполуки гідраргіруму(II), кадмію(II), ніколу(II), плюмбуму(II), алюмінію(III), талію(I), купрум(II), інш. Якісно можна їх визначати, якщо метали не зв'язані в розчині в стійкі комплекси з гумусовими речовинами в об'єктах довкілля або з білками в живих організмах. Стійкі комплекси важких металів з неорганічними і органічними лігандами перед якісним визначенням мають бути попередньо зруйнованими. Одним з методів, що приводить до розкладання комплексів металів є мокра мінералізація – кип'ятіння розчину з сумішшю нітратної і сульфатної кислот або іншою сумішшю, яка містить сильний окисник і мінеральну кислоту. Після мінералізації розчин бажано нейтралізувати до рН 2-3 за допомогою лугу.

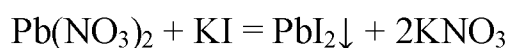
Для ідентифікації і кількісного визначення металів часто використовують органічні реагенти. Однак такі реагенти часто є невибілковими, для підвищення селективності застосовують різні маскуючі реагенти і змінюють рН середовища. Оскільки різні важкі метали можуть утворювати з органічними реагентами стійкі забарвлені комплексні сполуки, які мають схожі властивості, то можна підтвердити наявність ряду важких металів в зразку.

Плюмбум(II). Реакція з дитизоном. Іони плюмбуму(II) можна якісно визначати при додаванні до водного розчину металу хлороформний розчин органічного реагенту дитизону і 1 мл хлороформу при рН 7-8. В результаті реакції утворюється червоний плюмбум(II) дитизонат.



Виконання. До 1 мл водного розчину солі свинцю додають натрій ацетат або розчин амоніаку до рН 7 – 8, 1 мл 10% розчину гідроксиламін гідрохлориду, 1 мл хлороформу і декілька краплин 0,01 М хлороформного розчину дитизону. Пробірку струшують, при цьому зелений колір органічного шару перетворюється на червоний. Паралельно бажано зробити холостий дослід без металу. Якщо без додавання розчину металу органічний шар буде червонуватого забарвлення, це буде вказувати на забруднення металами реагенту або води, і тоді визначення проводити не можна, потрібно використовувати лише високочисті реактиви. Реакція не є селективною, забарвлені дитизонати в нейтральному середовищі також утворюють цинк, купрум, кадмій, інші важкі метали. Для підвищення селективності реакції перед додаванням розчину дитизону додають 1-2 мл 10% розчину гідроксиламіну гідрохлориду і ретельно перемішують розчин.

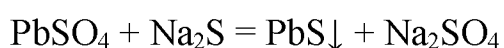
Реакція з калій йодидом. Також плюмбум(II) після кислотної мінералізації зразку та доведення рН до 1-2 можна визначити додаванням розчину KI. При наявності іонів плюмбуму(II) з'являється жовтий осад PbI₂, який при певних умовах утворює золотисті кристали.



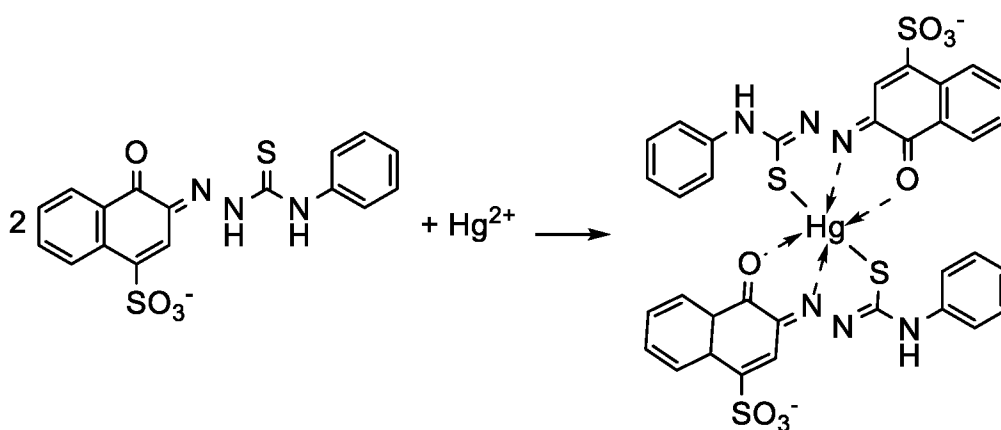
Виконання реакції. До водного розчину солі плюмбуму(II) додають по краплинам 1 М розчин оцтової кислоти до рН 3, декілька краплин 0,1 М розчину KI до початку утворення жовтого осаду PbI₂ і розводять дистильованою водою в

3-4 рази. Розчин обережно нагрівають до повного розчинення осаду і охолоджують при кімнатній температурі. Реакція є малочутливою.

Взаємодія з H_2SO_4 і Na_2S . Виконання реакції. Реакцію проводять на фільтрувальному папері. За допомогою капіляру додають по декілька краплин водного розчину солі плюмбуму(II) і 0,1 М розчину сульфатної кислоти, обидва розчини наносять обережно, чекають поки кожна крапля розчину просочить фільтр, утворюється осад плюмбум(II) сульфату. Далі до білої плями з осадом PbSO_4 на фільтрі обережно додають по краплинам 0,1 М розчин Na_2S . В присутності свинцю утворюється сіра пляма плюмбум(II) сульфіді:

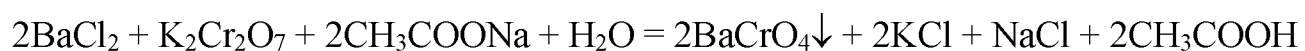


ГІДРАРГІРУМ(II). Реакція з фенілтіосемікарбазоном 1,2-нафтохінон-4-сульфо кислоти. Реагент фенілтіосемікарбазон 1,2-нафтохінон-4-сульфо кислоти утворює у водному середовищі комплексні сполуки малинового забарвлення з багатьма важкими металами: гідраргірумом (II), купрум(II), нікелем (II), кобальтом (II), цинком, кадмієм, плюмбумом (II), інш. Незв'язаний реагент в водному розчині при нейтральному і слабкокислому рН має жовте забарвлення. В кислому середовищі при рН 2-3 за наявності в розчині ЕДТА з фенілтіосемікарбазоном 1,2-нафтохінон-4-сульфо кислоти взаємодіють лише іони гідраргіруму(II), інші метали або не взаємодіють з реагентом взагалі, або утворюють більш міцні комплекси з ЕДТА, ніж з даним реагентом, і тому не заважають визначенню $\text{Hg}(\text{II})$.



Виконання реакції. До 1 мл проби, що містить іони гідраргіриту(II) додають 0,1 М розчин нітратної кислоти до рН 1-2, 0,2-0,5 мл 0,05 М розчину ЕДТА, добре перемішують розчин і додають 0,5 мл 1% водно-етанольного (1:1) розчину фенілтіосемікарбазону 1,2-нафтохінон-4-сульфоїкислоти. Розчин знов перемішують і спостерігають утворення рожевого/малинового забарвлення при наявності Hg(II). Реакція є достатньо чутливою і селективною, інші важкі метали не заважають визначенню Hg(II).

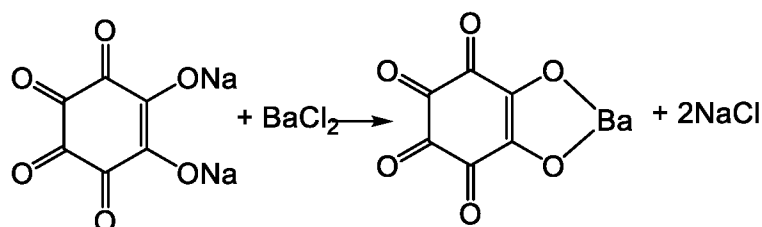
БАРІЙ. Взаємодія з калій дихроматом. При взаємодії іонів барію з дихромат-іонами утворюється малорозчинний барій хромат $BaCrO_4$ жовтого кольору. Барій хромат розчинний в мінеральних кислотах і нерозчинний в оцтовій кислоті. Реакцію проводять за наявності натрій ацетату:



Виконання реакції. До 1 мл проби, яка містить іони барію, додають 1 мл 1 М розчину або 0,5 г сухого натрій ацетату, перемішують розчин до розчинення. По краплям до отриманого розчину додають 0,1 М розчин калій дихромату і спостерігають утворення жовтого осаду $BaCrO_4$.

Реакція не є селективною. Нерозчинні хромати і дихромати утворюють солі феруму(III), купрум(II), плумбум(II), цинку, інших металів.

Взаємодія з натрій родизонатом. Натрій родизонат утворює з іонами барію нерозчинний барій родизонат червонувато-коричневого забарвлення. Осад нерозчинний в розведеній хлоридній кислоті на відміну від стронцій родизонату.

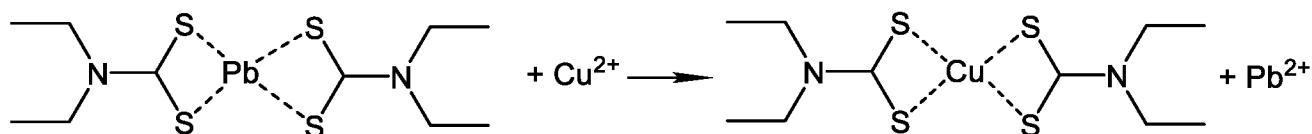


Виконання реакції. На фільтрувальний папір обережно наносять декілька крапель розчину проби, що містить іони барію, з рН 4-7 і дають розчину всмоктатися. До плями на фільтрі додають 1-2 краплі 0,2% розчину натрій родизонату і 2 краплі 0,1 М розчину хлоридної кислоти. За наявності іонів

барію утворюється червоне забарвлення, що вказує на присутність металу. Реакція є високочутливою. Межа виявлення барію становить 0,2-0,5 мкг на пробу.

КУПРУМ(II). Реакція з плюмбум(II) діетилдитіокарбаматом.

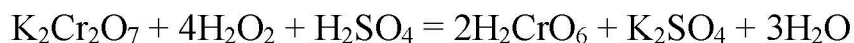
Виконання реакції. До 1 - 2 мл розчину, який містить сіль купруму (II), додають по краплям 0,1 М розчин хлоридної кислоти або амоніаку до рН 3,0. До розчину додають 1 - 2 мл хлороформного розчину плюмбум(II) діетилдитіокарбамату і струшують розчин. При цьому хлороформний шар забарвлюється в жовтий або коричневий колір внаслідок утворення купрум(II) діетилдитіокарбамату. Для відділення надлишку плюмбум(II) діетилдитіокарбамату можна підкислити водний розчин 1 М розчином хлоридної кислоти до рН 1-2. При цьому комплекс плюмбуму руйнується.



Реакція є високочутливою і селективною.

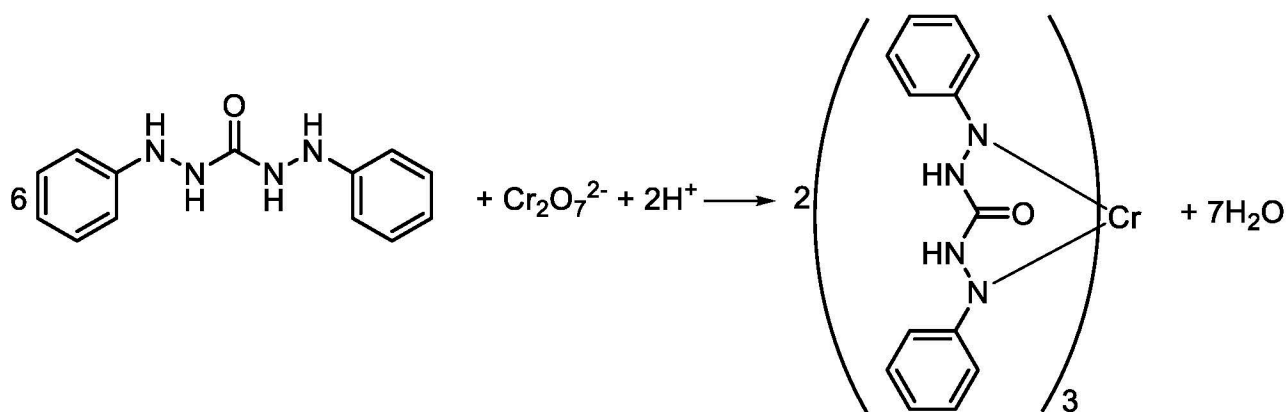
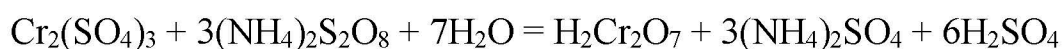
ХРОМ(III). Для виявлення хрому в мінералізаті біологічних зразків розчин кип'ятять з амоній пероксодисульфатом в присутності аргентум нітрату для окиснення іонів хрому (III) до іонів хрому (VI).

Реакція утворення надхромової кислоти. При додаванні гідроген пероксиду до розчину дихромату утворюється надхромова кислота, яка є нестійкою у водному середовищі, однак її стійкість значно підвищується при екстракції *n*-аміловим, ізоаміловим спиртом, діетиловим етером або етилацетатом. **Виконання реакції.** До 2 – 3 мл мінералізату додають по краплям 5 М розчину NaOH до рН 1-2, розчин перемішують. До розчину додають 0,5 мл 1 М розчину аргентум нітрату, 0,5 г амоній пероксодисульфату і нагрівають на киплячій водяній бані 20 хв. Після цього розчин охолоджують в холодній воді. До розчину додають 1 М розчин дигідрофосфату натрію до рН 1,5 -2. До розчину додають 1-2 мл органічного розчинника (наприклад, *n*-амілового спирту) і 2-5 краплин 30% розчину гідроген пероксиду, і струшують пробірку. При цьому утворюється надхромова кислота, яка має синє забарвлення. Межа виявлення становить 2 мкг в 1 мл мінералізату.



Реакція з дифенілкарбазидом. Після мінералізації хром(III) окиснюють в сильноокислому середовищі за допомогою пероксидисульфату до хрому(VI). Дифенілкарбазид взаємодіє з хромом(VI) з утворенням комплексу, який має рожеве або червоно-фіалкове забарвлення. Реакція є дуже чутливою. Межа виявлення іонів хрому становить 0,2 мкг в 1 мл розчину після мінералізації.

Чутливість даної реакції знижується в присутності іонів феруму(III), стибію(III), інш. Для усунення заважаючого впливу використовують маскування фосфат-іонами.



Виконання реакції. До 1 – 3 мл розчину після мінералізації додають 3 мл дистильованої води, 0,5 мл 1% розчину аргентум нітрату, 0,5 г амоній пероксидисульфату. Пробірку нагрівають на киплячій водяній бані впродовж 20 хв. Після охолодження розчину додають по краплям 0,1 – 1 М розчин лугу до рН 1,5 – 1,7, перевіряючи рН за індикаторним папірцем. Далі додають 1 мл насиченого розчину натрій гідрофосфату. Розчин добре перемішують. До розчину додають 0,5 – 1 мл 0,25% розчину дифенілкарбазиду, добре перемішують розчин і спостерігають появу рожевого/червоного забарвлення розчину.

Список використаної літератури

1. F. Feigl. Spot tests in organic analysis. Elsevier Publishing Company, 1960. 675 p.
2. R. L. Shriner, C. K. F. Hermann, T. C. Morrill, D. Y. Curtin, R. C. Fuson. The Systematic Identification of Organic Compounds, 8th Edition. 2003. 736 p.
3. М.Ф. Зуй. Аналітична хімія еко- та біотоксикантів. Київ. 2022. 96 с. https://anchem.knu.ua/books/zuy/Analyt-chem-eco-biotoxic_Zuy.pdf
4. Зуй М.Ф., Лелюшок С.О., Запорожець О.А., Желіба О.М., Тітова Л.О. Хімічний аналіз природних вод та ґрунтів. Навчальний посібник. Київ: LAT&, 2017. 174 с.
5. І.В. Ніженковська, О.В. Бельчинська, М.М. Кучер. Токсикологічна хімія. Київ: Медицина. 2012. 372 с.
6. Методичні рекомендації до лабораторних занять з токсикологічної хімії для студентів IV курсу фармацевтичного факультету зі спеціальності «Фармація». Кучер М.М., Галькевич І.Й., Федущак Н.К., Бідниченко Ю.Й., Вельчинська О.В., Костишин Л.П., Крамаренко С.Ю., Кубрак З.В. Львів. 2013. 215 с.
7. S. Jickells and A. Negrusz. Clarke's Analytical Forensic Toxicology. London. Chicago. Pharmaceutical Press. 673 p.
8. J. Timbrell. Principles of biochemical toxicology. Taylor & Francis e-Library, 2004. 405 p.
9. J. Flanagan, Andrew Taylor, Ian D. Watson, Robin Whelpton Robert. Fundamentals of Analytical Toxicology. John Wiley & Sons, Ltd. 2007. 495 p.
10. Techniques in Organic Chemistry, by Jerry R. Mohrig, Christina Noring Hammond, Paul F. Schatz, and Terence C. Morrill, ©2003 by W. H. Freeman and Company.