

MOLEKULOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROFOTOMETRIE

v UV a viditelné oblasti spektra

Spektrofotometrie a organická analytická činidla (OAR)

- „**Zlatý věk**“ organických činidel pro prvkovou analýzu molekulovou absorpční spektrofotometrií je minulostí. AAS, ICP-OES, ICP-MS, XRF, ...
- Vybraná činidla + některé ionty: Be, Sc, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Rh, PGM, U, Th, B, Al, Ga, In, Tl, P, Si, Ge, Sb, Se, Te.
- Stovky činidel – jen několik desítek je využíváno rutinně. Výběr činidla = teoretická prognóza, experimentální přístup.
- Reaktivita, koordinační selektivita

OAR – výběr činidla

- Studium reakčních rovnováh analytů s činidly
- Hledání korelace mezi reaktivitou činidla a strukturou, termodynamickými vlastnostmi, elektronovou strukturou iontu kovu
- Činidlo
 - Typ, počet a uspořádání donorových atomů
 - Typy a pozice substituentů
 - Rozměry a velikost chelátových kruhů
 - Povaha vazeb a celková struktura činidla

OAR-selektivita a citlivost činidel

- Donorové atomy
- Struktura činidla, a jeho komplexu s analytem
- Charakter a pozice substituentů
- Vnější podmínky (pH, maskovací činidla, koncentrace činidla)

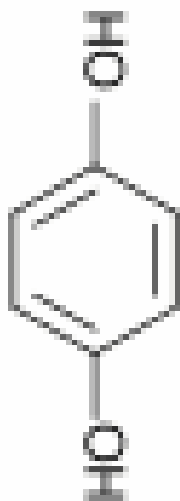
Zvýšení selektivity postupu se dosáhne :

- použitím separačních metod (iontová výměna, extrakce)
- maskováním rušících iontů

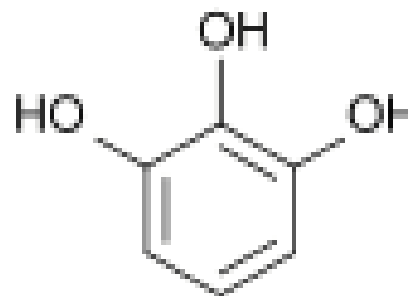
OAR-selektivita a citlivost činidel

Kyslík

- polyfenoly (o-, p-dihydroxy-): Fe(III), Ti(IV), Ce(IV), Nb, Ta, Mo(VI), UO_2^{2+} , VO^{2+}



Hydrochinon

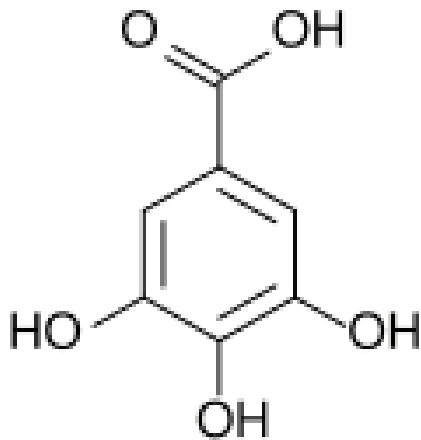


Pyrogalol

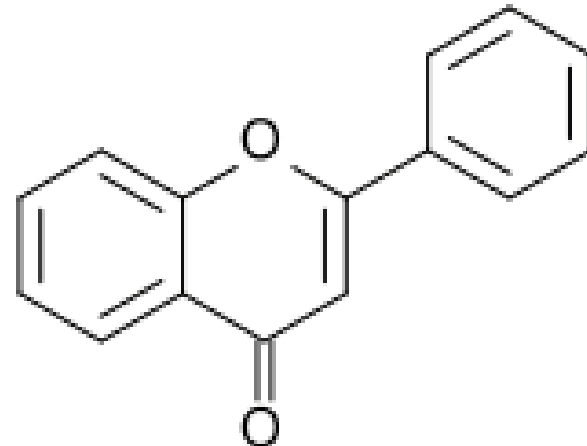
OAR-selektivita a citlivost činidel

Kyslík

- fenolkarboxylové kyseliny: Fe(III), Ti(IV), U(VI)
- 3-hydroxy-4-pyrony: Fe(III), UO_2^{2+}
- enolizovatelné 1,3 diketony: Fe(III), UO_2^{2+}



Kyselina galová

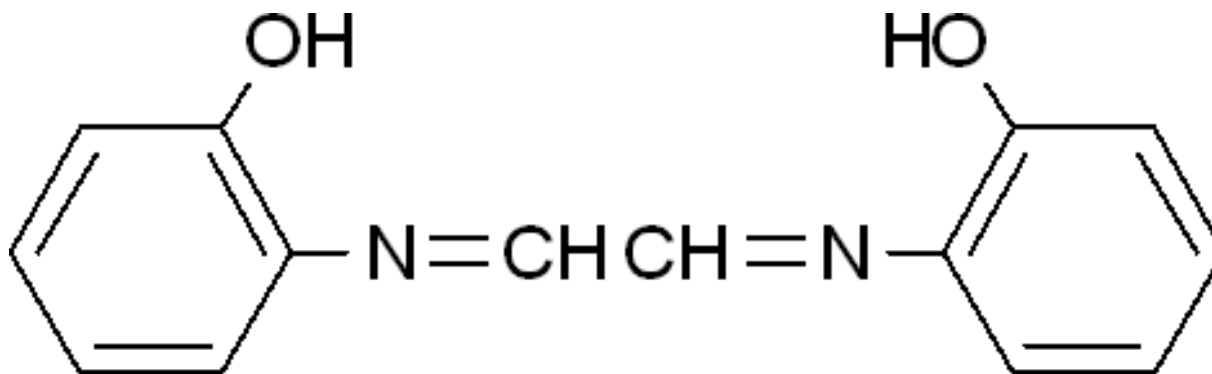


2-fenyl benzopyron

OAR-selektivita a citlivost činidel

Dusík

- o-nitrosoaftol: Co(III), Pd(II), Fe(II), Fe(III)
- Glyoxal bis(2-hydroxyanil): Ca, UO_2^{2+} , Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn (II), Mn(II)

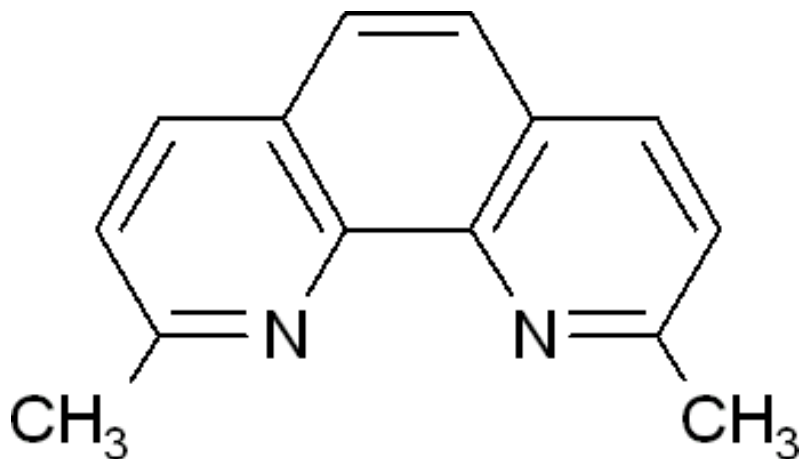


Glyoxal bis(2-hydroxyanil), tj. 2,2'-(Ethan diyliden dinitrilo)difenol

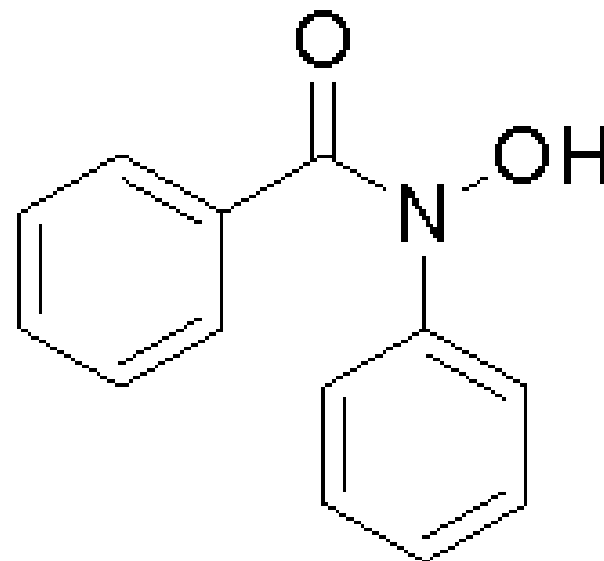
OAR-selektivita a citlivost činidel

Dusík

- 2,9-dimethyl-1,10-fenantrolin: Fe(II), Co(II), Cu(I)
- N-benzoyl-N-fenyhydroxylamin: Ti(IV), V(V), Fe(III)



2,9-dimethyl-1,10-fenantrolin

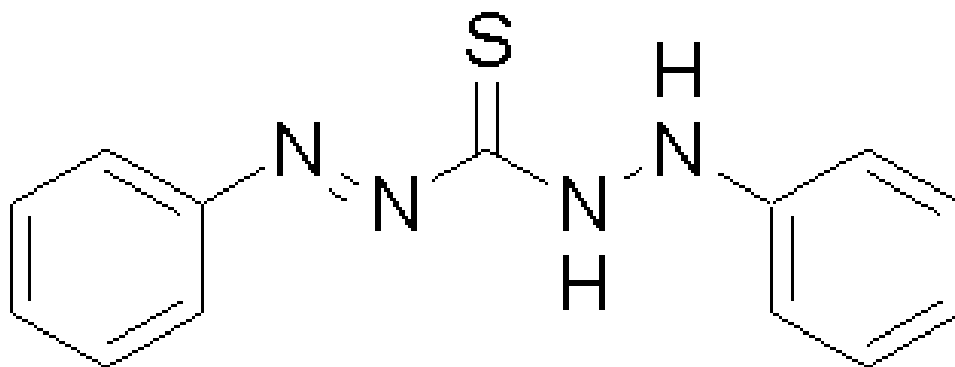


N-benzoyl-N-fenyhydroxylamin
N-Fenylbenzohydroxamová kyselina
N-Hydroxy-N-fenylbenzamid

OAR-selektivita a citlivost činidel

Síra

- Dithizon: Hg(II), Pb(II), Cd(II), Bi(III), Ag(I), Cu(II)

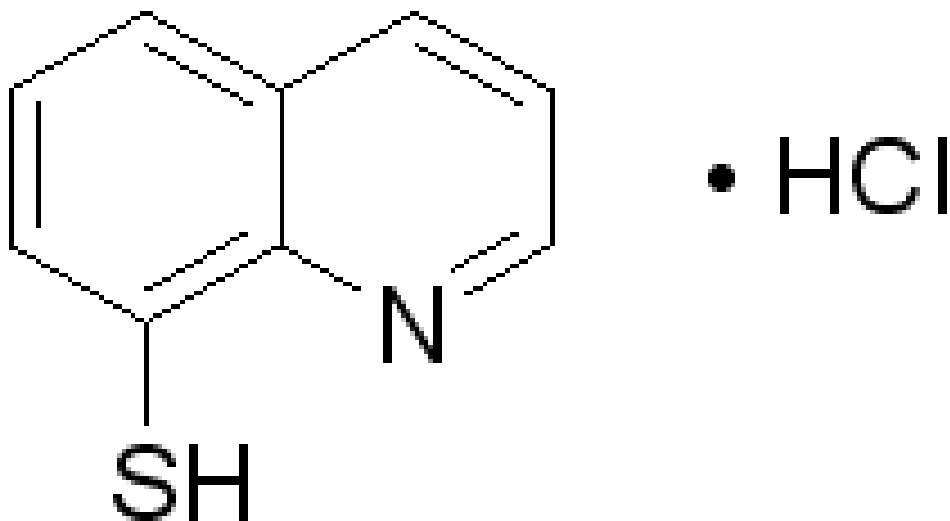


Difenyylthiokarbazon

OAR-selektivita a citlivost činidel

Síra

- 8-merkaptochinolin: Mn(II), Fe(III), Cu(II), Co(II), Mo(VI), Ni(II), Pd(II), Os(VI), Pt(IV).

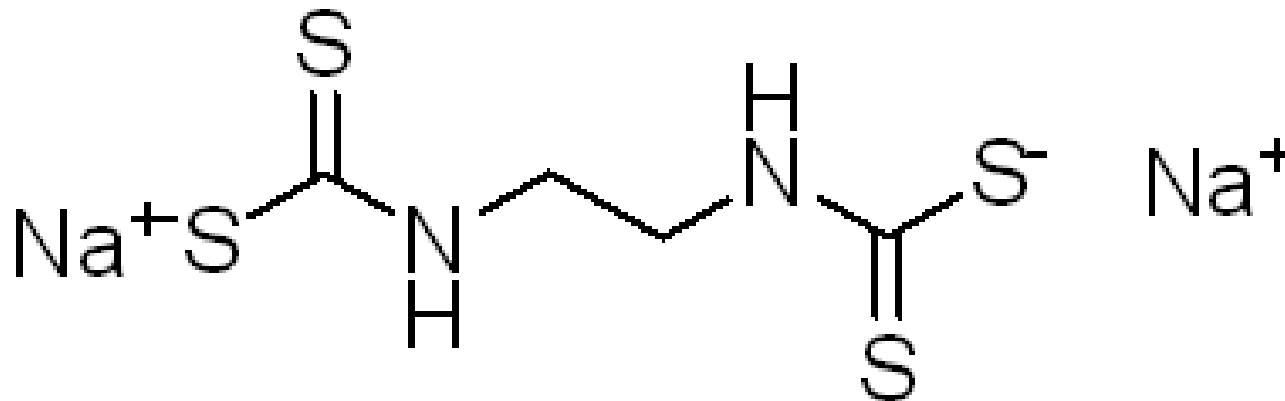


8-Chinolinthiol hydrochlorid, Thiooxin hydrochlorid

OAR-selektivita a citlivost činidel

Síra

- Dithiokarbamáty: Cu(II)

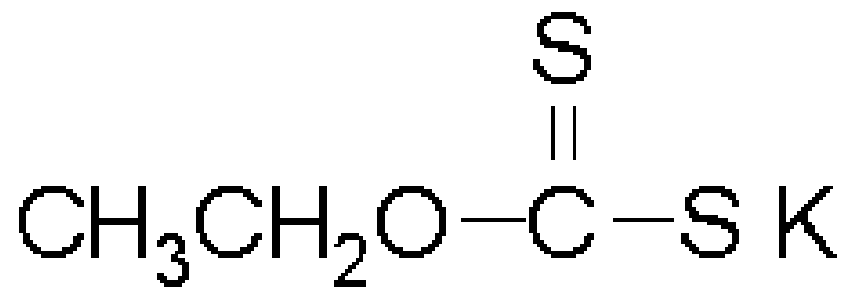


Ethylen -bis(dithiokarbamát) disodný

OAR-selektivita a citlivost činidel

Síra

- Toluen-3,4-dithiol: Sn(II), W(VI), Mo(VI). Re(VII)
- Alkylxathogenát: Mo(VI)



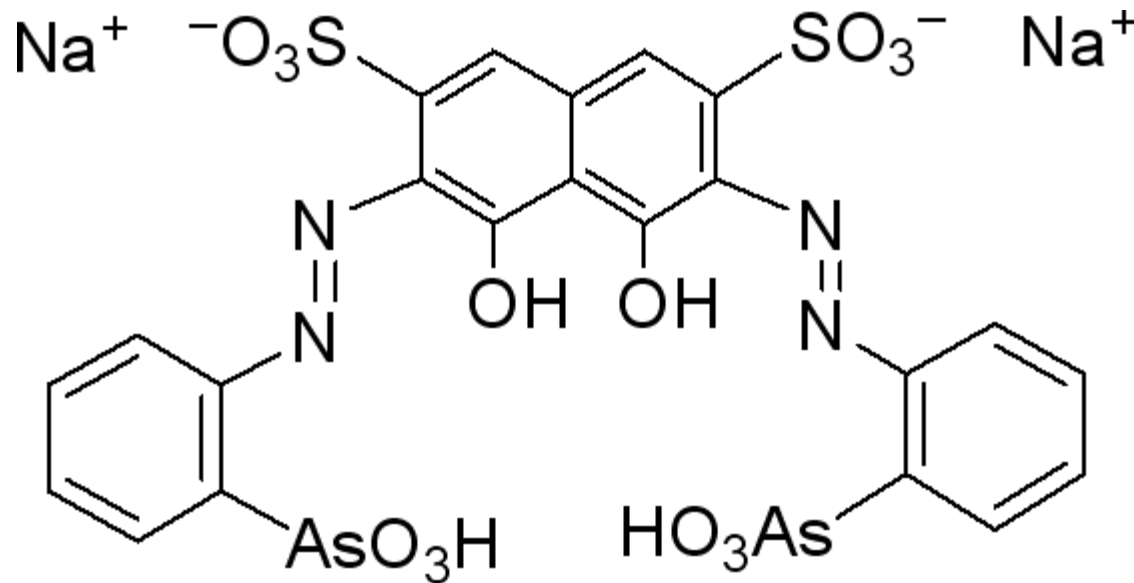
O-ethyl dithiokarbonát draselný
Ethylxanthogenát draselný

Významná citlivá OAR

□ Deriváty kyseliny chromotropové

Arsenazo III:

2,7-bis(2-arsonofenylazo) chromotropová kyselina



2,2'-(1,8-Dihydroxy-3,6-disulfonaftýlen-2,7-bisazo)bisbenzenarseničná kys.

Významná citlivá OAR

Arsenazo III

- Tvoří zelené a modré cheláty s M(IV) a M(III)
- Funkční skupina $-\text{AsO}_3\text{H}_2$
- Pu(IV), Np(IV), U(IV), U(VI), Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), Y(III), Sc(III), lanthanoidy

Významná citlivá OAR

□o-hydroxy substituovaná heterocyklická azobarviva (od pyridinu, thiazolu):

Fe(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Co(III), Cd, Zn, Mn(II), Pd(II), Sc, Ga, In, U(VI), V(V)

□Hydroxy-, karboxy-, substituovaná trifenylmethanová barviva:

UO₂²⁺, Al, Ga, In, Be, Cu, U(IV), Th, Fe(III), Cr(III), Sc, Y, La, REM

□Katechinová violet', pyrogallolová a Br-pyrogallolová červeň:

Al, Ga, In, Cr(III), Mo(VI), Th, Zr, Ti(IV), U(VI), V(IV), Nb, Sn(IV), Bi, Sb(III), Pb, Hg(II), Sr, REM

Významná citlivá OAR

□ **Xanthenová barviva:** (2,3,7- trihydroxyfluoron, dihydroxyfluorescein)

Mo(VI), W(VI), Al, Ga, V(V), Nb, Ta, Ti(IV), Zr, Ge(IV), Sb(III), Sn(IV)

□ **Xylenolová oranž, methyl-thymolová modř:**

Ti(IV), Zr, Hf, Th, Al, Ga, In, Sc, REM, V(V), V(IV), Nb, Sn(IV), Pb, Bi, Zn, Fe(III), Cr(III)

□ **Kurkumin:**

B, Mo, W

□ **Hydroxyantrachinony (Alizarin S):**

B, Al, Be, Ge(IV), Mo(VI), U(VI), Zr, Th, Fe(III), V(IV), Cu(II), REM

Významná citlivá OAR

□ Crown-ethery:

Na, K, Rb, Cs

□ Dithizon a jeho analoga:

Zn, Cd, Cu(II), Pb(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Ag, Au(III),
Bi(III), Se(IV), PGM

□ 1,5-difenylkarboxyhydrazon (hydrazid):

Cr, Os, Re, Hg, Zn, Cd

Zbarvení komplexů

1. Přejchod nevazebných **d-elektronů** iontu kovu do protivazebného **π -orbitalu** ligandu: **$d \rightarrow \pi^*$**
 - nízké valenční stavy iontů: Fe(II), Co(II), Cu(I) komplexy s 1,10 fenantrolinem, **bathochromní posun** úměrný stabilitě chemátu
2. Přejchod protivazebných **π -elektronů** ligandu do vakantního **d-orbitalu** centrálního iontu: **$\pi^* \rightarrow d$**
 - vyšší valenční stavy iontů: Fe(III), Ti(IV), komplexy s polyfenoly, fenolkarboxylovými kyselinami, **bathochromní posun** úměrný stabilitě chelátu

Zbarvení komplexů

3. Přejchod **elektronů v organickém činidle**:
konjugované systémy – chromofory spojené s
funkčními skupinami, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$
- N-heterocyklická o-substituovaná azobarviva,
hydroxy-, karboxy- substituovaná trifenylmethanová
barviva: PAR = 4-(2-pyridylazorezorcín); (2-hydroxy-
3,6-disulfo-1-naftyl-azo)benzenarsonová kyselina

Ternární komplexy se smíšenými ligandy

- Hydratační obal iontu je nahrazen hydrofobními ligandy
- Koordinační číslo centrálního iontu vzorste
- Změní se optické vlastnosti ve srovnání s binárním komplexem (posun bathochromní a hyperchromní)
- Ternární komplexy se často extrahují do organických rozpouštědel
- Roste selektivita