

Алиева Р.А.,
Назарова Р.З.
Чырагов Ф.М.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КПАВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЯ(V) С БИС-(2,3,4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО)БЕНЗИДИНОМ.

Аннотация. Знание особенностей комплексообразования ванадия(V) с азопроизводными пирогаллола позволило синтезировать высокочувствительный реагент – бис(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидин (H_6R) и использовать его для прямого спектрофотометрического определения ванадия(V) в глине. Изучено комплексообразование ванадия(V) с H_6R в присутствии и катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ). Установлено, что в присутствии КПАВ снижается предел обнаружения ванадия(V) с H_6R , возрастают константы устойчивости соответствующих комплексов, повышается выход разнолигандных комплексов, при этом комплексообразование проходит в более кислых средах по сравнению с системами, в которых КПАВ отсутствуют. Изучено влияние мешающих ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработанная методика использована в фотометрическом определении ванадия(V) в Шемахинской глине.

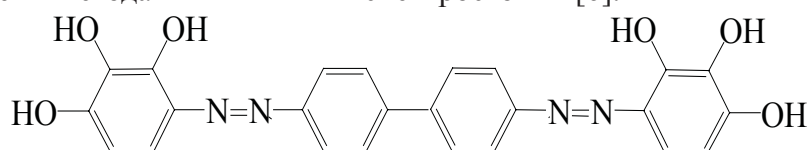
Ключевые слова: спектрофотометрия, поверхностно-активные вещества, ванадий, комплексообразование, разнолигандные комплексы.

Для определения микрограммовых количеств ванадия в природных объектах аналитической практике наиболее простым и экспрессным методом является фотометрический [1-3]. В литературе имеется информация о многочисленных органических реагентах с различными функциональными группами. Учитывая, что ванадий(V) относится к ряду металлов, имеющих более прочную связь с кислородом, чем с азотом, а также способность данного металла образовывать очень прочные хелатные комплексы с азотсодержащими реагентами [4], можно с уверенностью предсказать, что азопроизводное пирогаллола – бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидин – **R** может быть предложен как перспективный фотометрический реагент в определении ванадия(V). При комплексообразовании в присутствии ПАВ реагентами наблюдается резкое улучшение аналитических параметров реакции.

В данной работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие ванадия(V) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидином в присутствии и отсутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) - бромид цетилпиридиния–ЦПВr, цетилтриметиламмоний бромида – ЦТМАВr.

Экспериментальная часть

Реагенты. Реагент H_6R синтезирован по известной методике [5], его состав и строение установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [6].



ИК- спектры (cm^{-1}) 1440 ($-N=N-$), 3600-4000 (Ar-OH)

Полученный реагент хорошо растворим в этаноле. В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М этанольный раствор H_6R , $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы ЦТМАВг и ЦПВг, а также $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор ванадия(V) который приготовлен из ванадата аммония по методике [7]. Для создания необходимых значений pH использовали растворы соляной кислоты (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda 40» (PERKIN ELMER) и фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя $l = 1$ см. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом.

Методика приготовления образца. Для анализа взяли образец глины из Шемахинского района Азербайджанской республики. Содержание ванадия(V) в образце определяли фотометрическим методом и результаты проверяли методом добавок (табл.2).

Отбирали 1,000 г образца помещали в графитовую чашу и при постепенном нагревании растворяли в смеси $HF + H_2SO_4(3:1)$ до полной отгонки SO_3 . Затем промывали 3-4 раза дистиллированной водой. Добавляли $HCl(1:1)$ и переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки.

Результаты исследования и их обсуждение.

Константы диссоциации. Ранее было установлено, что реагент H_6R представляет собой шестиосновную слабую кислоту [6] и в зависимости от pH среды может находиться в молекулярной и анионных формах (рис.1).

Из рис.1 видно, что в сильно кислой среде (pH = 3) реагент существует только в молекулярной форме H_6R ($pK_1 = 4,36$), при более высоких значениях pH диссоциирует, при pH 5 в H_4R^{2-} форме ($\alpha = 55\%$)

Спектры поглощения. Было изучено лиганд-лигандное взаимодействие, т.е. образование ассоциатов. С этой целью сняты спектры поглощения реагента и ассоциатов. Максимум светопоглощения H_6R наблюдается при $\lambda_{max} = 365$ нм. Известно что, азосоединение содержащее *o,o'*-диоксигруппы при взаимодействии КПАВ в спектре светопоглощения наблюдается появление новых полос поглощения, которые расположены в области больших длин волн, чем полос соответствующих форме реагента [8].

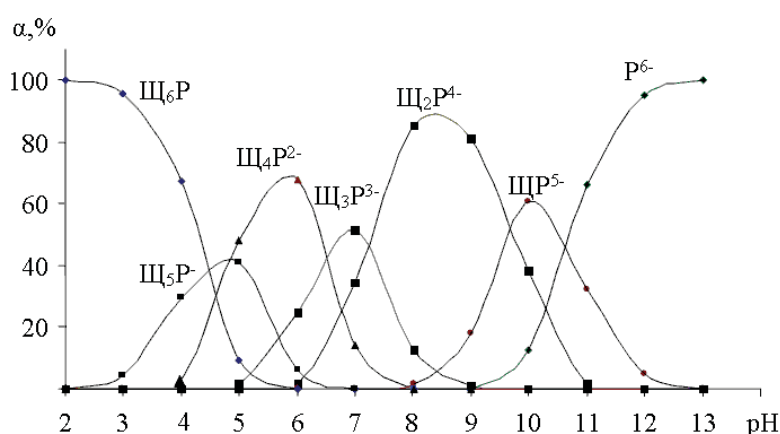


Рис.1. Диаграмма распределения реагента H_6R в зависимости от pH среды.

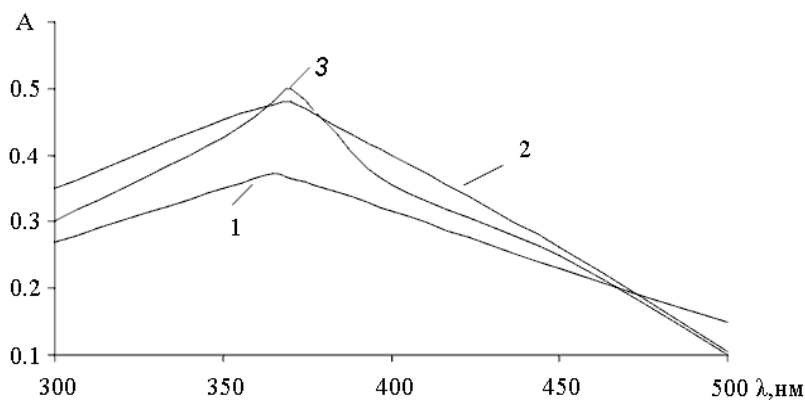


Рис.2. Спектры поглощения реагента и его ассоциатов при $\text{pH}_{\text{опт}}$.
 1. H_6R 2. H_6R -ЦПВr 3. H_6R -ЦТМАВr

В данных случаях λ_{acc} равно 368, 369 нм соответственно H_6R -ЦПВr, H_6R -ЦТМАВr. Из этих данных видно, что λ_{acc} очень близки к друг другу. Это доказывает что, положение максимум светопоглощения ассоциатов сильно зависит от природы КПАВ, т.е. от длины углеводородного радикала КПАВ.

Также были сняты спектры светопоглощения бинарных и разнолигандных комплексов при $\text{pH}_{\text{опт}}$ (указано в табл. 1). Из данных видно что, для максимумов поглощения однородно- и разнолигандных комплексов ванадия(V) наблюдается bathochromic shift относительно к максимуму поглощения реагента. С другой стороны, при введении КПАВ в бинарную систему в спектрах поглощения наблюдается hypsochromic shift. Анализируя все эти спектральные данные можно сказать что, в системе V(V)-R-КПАВ реализуется лиганд-лигандное взаимодействие.

Влияние pH. Изучение зависимости комплексообразования от pH (в интервале pH 1-8) показало, что выход бинарного комплекса V(V)R максимален при pH 5. Известно что, в присутствии КПАВ в комплексообразование наблюдается расширения интервал взаимодействия со смещением в более кислую среду [8]. Это связано тем что, устойчивые гидрофобные ассоциаты образуются в кислой или слабокислой среде и этим коррелируется образование соответственного хелата. Максимум выхода разнолигандных комплексов наблюдается при pH 4.

Влияние концентрации реагента и третьих компонентов. Для выбора оптимальных условий комплексообразования изучено влияние концентраций реагентов. Выход бинарного комплекса максимален при концентрации $1 \cdot 10^{-4}\text{M R}$, V(V)-R-ЦТМАВr при $1 \cdot 10^{-4}\text{M R}$, $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ЦТМАБ и V(V)-R-ЦПВr $0,8 \cdot 10^{-4}\text{M R}$ и $4 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ЦПВr.

Стехиометрия и константы устойчивости комплексов. Однородно- и разнолигандные комплексы ванадия образуются сразу после смешивания компонентов. Для определения соотношения реагирующих компонентов в комплексах использовали методы относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомольных серий [9]. Как следует из полученных данных (табл. 1), присутствие КПАВ приводит к увеличению констант устойчивости комплексов H_6R с ванадием(V). Известно что, КПАВ образует устойчивые ассоциаты, и это в свою очередь влияет на устойчивость хелата, т.е. чем выше устойчивость ассоциатов, тем устойчивее их комплексы. С учетом молярного соотношения компонентов в составе комплексов вычислены константы устойчивости комплексов [9] (табл. 1).

Градуировочный график. Приготовлена серия растворов с содержанием V(V) 0,204-1,22 мкг/мл (для однолигандных комплексов), 0,02-0,384 мкг/мл (для разнолигандных) и измерено их светопоглощение при $\lambda_{\text{опт}} = 490$ нм относительно раствора контрольного

ного опыта. Установлены интервалы концентраций, в которых соблюдается закон Бера. Из кривых насыщения определены и молярные коэффициенты поглощения комплексов [9] (табл.1).

Таблица 1.

Основные фотометрические характеристики комплексов ванадия(V)

Реагент	pH	λ_{max} , нм	Соотно- шение комп.	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}$	Интервал под- чинения закону Бера, мкг/мл	lg β
R	5	447	2 : 2	2,0±0,02	0,204-1,22	4,80±0,03
R + ЦТМАBr	4	435	2 : 2 : 4	4,3± 0,01	0,041-0,57	9,25±0,04
R + ЦПBr	4	440	2 : 2 : 4	4,91± 0,01	0,02-0,384	9,77±0,02
L ₁ + R ₂ Cl [3]	4,7	420	-	2,2	< 3,56	-
R ₃ + ЦТМАBr [10]	5	379	1 : 2 : 1	4,00	0,051-1,224	5,90±0,24

L₁—4-нитрокатехол, R₂—неотетразол хлорид, R₃—1-фенил, 2,3-диметилпира-золон-5-азопи-рогаллол.

Влияние посторонних ионов. Прямому определению 1,22 мкг/мл ванадия в виде разнолигандного комплекса с погрешностью ±5% не мешают 3000-кратные количества щелочных и щелочноземельных металлов, Pb(IV), а также 2000 кратные – Ni(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), 200 кратные – Al, 50 кратные – Fe(III), Ti(IV), 10-15 кратные – Bi(III), Cu(II), W(VI) и 1-5 кратные Zr(IV) и Mo(VI).

Определения ванадия(V) в глине. При определении ванадия(V) фотометрическим методом аликвотную часть раствора помещают в колбу емк. 25 мл, добавляют 2 мл 1·10⁻³ М раствора H₆R, 1 мл 1·10⁻³ М раствора ЦПBr и разбавляют до метки буферным раствором с pH 4. Оптическую плотность растворов измеряют при 490 нм в кювете с $l=1$ см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Результаты анализа проверены методом добавок и приведены в табл.2

Таблица 2.

Результаты определения ванадия(V) в глине (%). n=3

Образец глины (аликвот)	Фотометрический метод		метод добавок	
	мкг/мл	(10 ⁻²⁰ %)	мкг/мл	(10 ⁻²⁰ %)
I	0,288	0,12	0,31	0,13
II	0,252	0,09	0,24	0,1
III	0,264	0,11	0,288	0,12

ЛИТЕРАТУРА

- Melwanki Mahavaeer B., Seetharappa Jaldappa, Masti Sarasvati P. // Anal. Sci. 2001. V.17 № 8 С. 979-982.
- Алиева Р.А., Аббасзаде Г.Г., Чырагов Ф.М. // Изд.вузов. Химия и хим.технол. 2003 46 № 3. С.87-89.
- Gavazov K., Simonova J.H., Alexandrov A. // Науч. тр. хим. Пловдив. унив. 2002. 31. № 5 С.5-11.
- Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия «Аналитическая химия элементов». М.: Наука, 1981. 216 с.
- Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола. // Дисс. на соиск. учен. степ. док. хим. наук. М. 1984. 295 с.
- Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Валиев В.Н., Чырагов Ф.М. // Завод.лабор. Диагностика матер. 2007. Т.73. № 8. С.20-23.
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964. 386 с.
- Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.

С.

9. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 С.
10. Аббасзаде Г.Г. Применение разнолигандных комплексных соединений ванадия(V) с азопроизводными пирогаллола и N-, O- содержащими реагентами в фотометрическом анализе. // Дисс. на соиск. учен. степ. кан. хим. наук. Автореферат. Баку, 2004.

R. Alieva, R. Nazarov, F. Chiragov

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF INFLUENCE OF CSAS ON COMPLEXFORMATION OF VANADIUM (V) WITH BIS- (2,3,4-THREHYDROXYPHENILAZO) - BENZIDIN

Abstract. Taking into account features of complexformation of vanadium(V) with azoderivates of pyroqallol we have synthesized highly sensitive reagent – bis-(2,3,4-threhydroxyphenilazo)-benzidin (H6R) and the given reagent has been used in direct spectrophotometric determination of vanadium(V) in clay. Complexformation of vanadium(V) with H6R is studied at the presence and absence of third components – cation surface-active substance (CSAS). It is established, that during the influence of KSAS the maximum exit of different ligand complexes is observed in more acid medium and also decreases the limit of detection of the vanadium(V) on reaction of complexformation with H6L-CSAS and increase constants of stability of their complexes. The influence of foreign ions and masking substances on complexformation is studied. The worked out method has been used in photometric determination of vanadium(V) in Shemakhin's clay.

Key words: spectrophotometry, surface-active substances, vanadium, complexation, mixed-ligand complexes.