

Алиева Р.А.,
Гаджиева С.Р.,
Бахманова Ф.Н.,
Чырагов Ф.М.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА(VI) В ПОЧВЕ С БИС [2,3,4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО] -БЕНЗИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

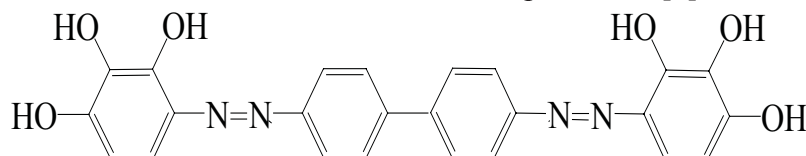
Аннотация. Изучено комплексообразование урана(VI) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) – бензидином (R, H_6R) в присутствии цетилпиридилхлорида (ЦПСи) и цетилтриметиламмонийбромида (ЦТМАВr).. Определены молярные коэффициенты поглощения, область подчинения закону Бера и константы устойчивости комплексов. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработана методика фотометрического определения урана в почве взятой из промысла.

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

Для определения урана широкое распространение получили спектрофотометрические методы. В основе фотометрического определения урана лежит использование органических реагентов. Наиболее изученными органическими реагентами на уран являются арсеназо I, арсеназо III, ВrПАДАФ[1]. Для спектрофотометрического определения урана(VI) используют 2-((5-бром-2-пиридил) - азо)-5-диэтиламинофенол (5-Br-ПАДАФ) в среде триэтиламина[2], l-аскорбиновая кислота, какотелин, хромотроповая кислота, ализарин красный S[3]. Однако перечисленные реагенты не отличаются высокой избирательностью. Поэтому задача поиска новых высокоизбирательных и чувствительных органических реагентов является актуальной. При поиске новых органических реагентов мы остановились на классе азосоединений на основе пирогаллола, которые по своим аналитическим характеристикам в аналитической химии урана выделяются особо. В связи с этим было изучено комплексообразование урана(VI) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидином (R, H_6R) в присутствии цетилпиридил хлорида (ЦПСи), цетилтриметиламмония бромида (ЦТМАВr).

Экспериментальная часть.

Растворы и реагенты. Реагент синтезирован по известной методике [4], его состав и строение установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [5].



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 , ЦПСи и ЦТМАВr.

Исходный ($1 \cdot 10^{-2}$ М) раствор урана (VI) готовили растворением точной навески х.ч. $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ в дистиллированной воде [6]. Рабочие растворы с меньшим содержанием

урана(VI) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Для создания необходимой кислотности использовали хлороводородную кислоту (рН 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (рН 3-11).

Аппаратура. рН растворов измеряли с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК-2 ($l=1$ см). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer).

Методика приготовления образца. Для анализа взяли почву из промысла Сураханинского района г. Баку. Содержание урана(VI) в образце определяли фотометрическим методом, и результаты проверяли методом добавок (табл. 3).

Из почвы берут 5 г образца, помещают в графитовую чашу и сжигают в муфельной печи до полного разложения органических веществ. Подготовленный и охлажденный образец почвы при 50-60°C обрабатывают 15 мл HF, затем в полученную пасту 3 раза подряд добавляют 10 мл HNO₃ и нагревают до полной отгонки HNO₃. После этого смесь фильтруют, затем переводят в колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Расчет. Соотношение реагирующих компонентов установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [7].

Результаты и их обсуждение.

Спектры поглощения. На рис. 1 приведен спектр поглощения реагента. Из рис. 1 видно, что максимальное поглощение H₆L наблюдается при 365 нм. Также были сняты спектры поглощения реагента в интервале рН (2-6) и найдено, что во всех этих случаях $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм.

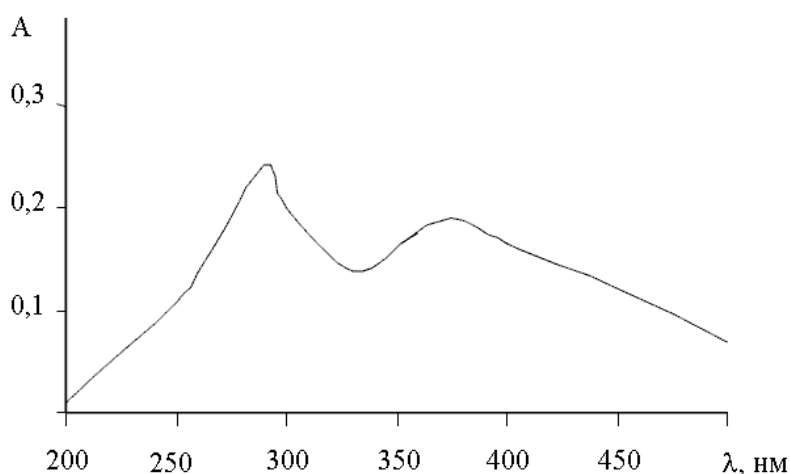


Рис. 1. Спектр светопоглощения реагента H₆L. Lambda-40

Также были сняты спектры поглощения комплексов урана(VI) с H₆L в присутствии и отсутствии третьих компонентов - ЦПСI и ЦТМАВг. Из рис. 2 видно, что максимуму светопоглощения однородно- при 470 и смешаннолигандные комплексы при 460 и 452 нм соотв. к ЦПСI и ЦТМАВг. Видно, что однородно- и смешаннолигандный комплексы урана(VI) имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются батохромно по отношению к максимуму поглощения реагента.

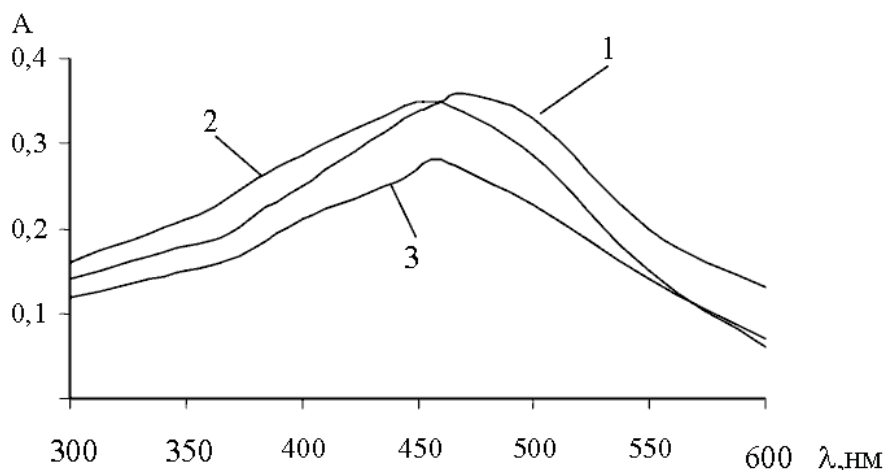


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов урана(VI) с H_6R в присутствии и отсутствии ПАВ.
1- U; 2- U- ЦПСI; 3- U-ЦТМАВr

С другой стороны, в обоих случаях при введении третьих компонентов в систему $(UO)_2(H_4R)_2$ в спектрах поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг. Для изучения равновесия при образовании смешаннолигандных комплексов при pH 3 и 2 были сняты спектры поглощения H_5R^- -ЦТМАВr и H_5R^- -ЦПСI. Установлено, что максимум поглощения для них наблюдается при 381 и 375 нм соответственно. Это доказывает, что в системе $(UO_2)(H_5R^-)_2$ ЦТМАВr и $(UO_2)(H_5R^-)_2$ ЦПСI реализуется лиганд-лигандное взаимодействие.

Влияние pH. Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплекса U максимален при pH 6 ($\lambda_{\text{макс}}=470$ нм), реагент имеет максимум светопоглощения при 365 нм (табл.1).

В присутствии ПАВ оптимальные значения pH комплексообразования смещаются в кислую среду. Максимум светопоглощения комплексов наблюдаются при pH 3 $\lambda_{\text{макс}}=460$ нм (U-ЦПСI), pH 2 $\lambda_{\text{макс}}=452$ нм (U-ЦТМАВr) (рис.2).

Влияние концентрации реагента и третьих компонентов. Для выбора оптимальных условий комплексообразования изучено влияние концентраций реагентов. Исследование показало, что максимальный выход бинарного комплекса U наблюдается при концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ М реагента. Для разнолигандных комплексов максимальный выход наблюдается при $1,0 \cdot 10^{-4}$ М концентрации реагента и $2,4 \cdot 10^{-5}$ М ЦПСI (для U-ЦПСI); $1,0 \cdot 10^{-4}$ М концентрации реагента и $1,6 \cdot 10^{-5}$ М ЦТМАВr (для U-ЦТМАВr) при оптимальных pH.

Градуировочный график. Приготовлена серия растворов с содержанием 0,238-6,92 мкг/мл U(VI) и измерено их светопоглощение при $\lambda_{\text{опт}}=440$ нм относительно раствора контрольного опыта. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера. Из кривых насыщения определены молярные коэффициенты поглощения комплексов [7] (табл. 1).

Основные фотометрические характеристики реакций урана(VI) с органическими реагентами.

Реагент	pH	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\text{MeR}} \times 10^{-4}$	Подчинение закону Бера, мкг/мл
U	6	470	2,10±0,02	0,952-3,808
U-ЦПСІ	3	460	1,80±0,01	0,238-3,808
U-ЦТМАВr	2	452	2,00±0,01	0,238-3,808
Арсеназо I(1)	4,5-8	595	2,3	
BrПАДАФ(1)	7,6	578	7,4	
BrРАДАP(2)	8.2	562	1.0±0.03	0-0,28

Из таблицы 1 видно, что смешаннолигандные комплексы образуются в более кислой среде, чем известные комплексы урана(VI). Поэтому можно заранее прогнозировать, что в присутствии третьего компонента значительно увеличивается избирательность реакции.

Состав и константы устойчивости комплексов. Соотношение реагирующих компонентов установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изолярических серий. Было выяснено что состав бинарного комплекса 1:2, разнолигандных комплексов 1:2:1.

Вычислены константы устойчивости однородно- и смешаннолигандных комплексов урана (VI). Для расчета константы устойчивости комплекса использовали метод пересечения кривых[8]. Согласно расчетам $\lg K(U)=4,50 \pm 0,05$; $\lg K(U\text{-ЦПСІ})=9,10 \pm 0,04$; $\lg K(U\text{-ЦТМАВr})=10,15 \pm 0,05$.

Влияние посторонних ионов и маскирующих веществ. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение урана(VI) в виде однородно и смешаннолигандных комплексов.

Учитывая, что образование смешаннолигандных комплексов наблюдается в кислой среде то можно предсказать, что комплексообразование будет селективным. (Табл.2)

Результаты показали, что многократные количества щелочно-земельных и РЗЭ не мешают определению урана. Синтезированный нами реагент в присутствии третьего компонента более избирателен. Данные по избирательности позволяют применить разработанную методику для фотометрического определения урана(VI) в виде разнолигандных комплексов в сложных объектах.

Таблица 2.

Влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование урана(VI).

Посторонний ион или маскирующий агент	U	U- ЦПСІ	U-ЦТМАВr	[1]
Na ⁺	2415	3483	3932	
K ⁺	4096	5819	5277	
Ca ²⁺	420	584	536	H
Ba ²⁺	1439	1588	1651	
Cd ²⁺	1176	1235	1941	
Cu ²⁺	40	55	53	
Zn ²⁺	683	717	694	
Ni ²⁺	372	493	496	
Mn ²⁺	462	495	473	
Mg ²⁺	227	349	301	
Cr ³⁺	328	384	437	

Al ³⁺	57	78	82	H
Fe ³⁺	13	20	31	H
Co ²⁺	37,2	48	56	
Pb ⁴⁺	435	485	472	
V ⁵⁺	0,1	4	3	
Sm ³⁺	14	27	24	
Ce ³⁺	0,3	7	6	
Nd ³⁺	21	21	18	
EDTA	23	39	42	
NH ₄ F	3	7	9	
Тиомочевина	96	115	128	
Винная кислота	10	41	52	
Лимонная кислота	3	9	7	
Na ₂ HPO ₄	14	17	17	

¹* - мешает

Определение урана(VI) в почве взятой из промысла. При определении урана(VI) фотометрическим методом аликвотную часть полученного раствора помещают в колбу емк. 25 мл, добавляют 2,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента, 0,6 мл 10^{-3} М раствора ЦТМАВг и разбавляют до метки буферным раствором (рН 3). Оптическую плотность растворов измеряют при 490 нм в кювете с $l=1$ см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта.

Метод проверен на определения урана(VI) в почве взятой из промысла. Результаты приведены в табл.3.

Таблица 3.

Результаты определения урана(VI) в почве (%). (n=5; P=0,95)

Образец	Фотометрический метод ($\times 10^{-3}\%$)	метод добавок ($\times 10^{-3}\%$)
Почва из промысла	9,5	9,6

ЛИТЕРАТУРА

1. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 С.
2. Lin Chun. // Spektrosk. Lab. 2006 V.23. №3. С 513 515.
3. Казакова В.М. Аналитическая химия урана и тория. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1956. 367 С.
4. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола. // Дисс. на соиск. учен. степ. док. хим. наук. М. 1984. 295 С.
5. Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Валиев В.Н., Чырагов Ф.М. // Завод.лабор. Диагностика матер. 2007. Т.73. № 8. С.20 23.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 261 с.
7. Булатов М.И, Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. 432 С.
8. Шевченко Ф. Д. // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31. №. 1. С. 229.

R. Alieva, S. Hadjieva, F. Bakhmanov, F. Chiragov
PHOTOMETRIC DETERMINATION OF URANIUM (VI) IN SOIL WITH BIS (2,3,4-TRIHIDROXYPHENILAZO) - BENZIDINE IN THE PRESENCE OF SAS

Abstract. The complexformation of uranium(VI) with bis(2,3,4-trihydroxyphenilazo)-benzidine (R, H6R) in the presence of cetylpyridine(CPCI), cetyltrimethylammonium bromide were studied. Optimal conditions of complexformation were found. Also we have studied the

effect of third component- cetylpyridilchloride, cetyltrimethylammonium bromide on complex-formation. We have determined molar coefficients of absorbtion, the range of obeys to Bers law and constants of stability of uranium complexes. The technique of photometric determination of uranium in soil, taken from oil field was worked out.

Keywords: spectrophotometry, surface-active substances, uranium, complexing, mixed-ligand complexes.