

УДК 546.65:543/545

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦЕРИЯ(III) С 2-(2-ГИДРОКСИФЕ-  
НИЛАЗО) НАФТАЛИН-1,8-ДИГИДРОКСИ-3,6-ДИСУЛЬФОНАТОМ  
НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ**

**С.Р.ГАДЖИЕВА, Ф.Э.ГУСЕЙНОВ,  
М.Т.АХУНДОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*fatali\_h@mail.ru*

*Изучено комплексообразование церия(III) 2-(2-гидроксифенилазо) нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатом натрия (L) в присутствии и отсутствии хлоридом цетилпиридиния (ЦПХ). Однородно CeL- и смешанолигандное CeL-ЦПХ соединения образуются при pH 6 и pH 4, соответственно. Константы устойчивости комплексов ( $\lg K_1$ )  $4.65 \pm 0.17$  (CeL),  $5.15 \pm 0.03$  (CeL-ЦПХ). Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе однородно- (1:2) и смешанолигандного (1:2:2) соединений. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0.56–3.36 и 0.56–4.48 мкг/мл Ce, соответственно. Разработана методика фотометрического определения церия в искусственной смеси.*

**Ключевые слова:** фотометрическое определение, комплексообразование, церий.

Из литературы известно, что синтез и изучение аналитических возможностей азопроизводных хромотроповой кислоты, а также применение в фотометрическом определении элементов актуален в аналитической химии [1-3]. Также известно, что для улучшения аналитических параметров реакции использование смешанолигандных комплексов нашли широкое применение в практике [4, 5].

В данной работе изучено влияние катионных ПАВ на условия комплексообразования церия(III) с 2-(2-гидроксифенилазо) нафталин-1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонатом натрия и аналитические характеристики образующихся комплексов.

**Экспериментальная часть**

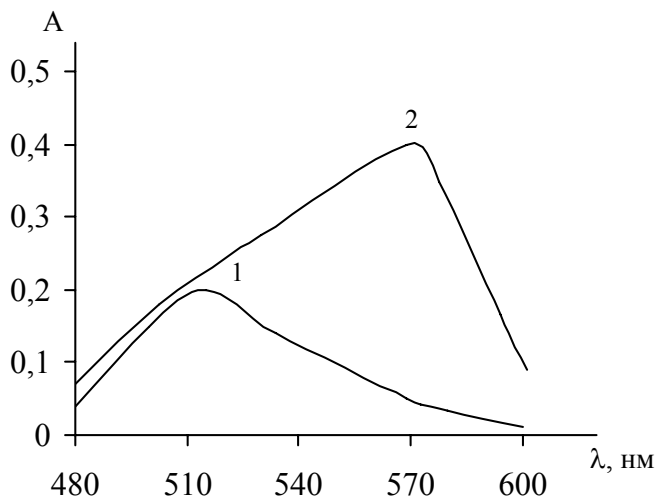
В работе использовали  $1 \cdot 10^{-3}$  М водный раствор L и  $1 \cdot 10^{-2}$  М спиртовой раствор хлоридом цетилпиридиния. Раствор церия(III) готовили из  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  ч.д.а растворением навески в HCl (1:1) при нагревании. Растворы более низких концентраций готовили последующим разбавлением.

Для поддержания pH использовали ацетатно-аммиачный буферный раствор. Кислотность буферных растворов измеряли на иономере И-130 стеклянным электродом ЭСЛ-43-07, настроенным по стандартным буферным растворам. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lamda 40 (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК-2МП в кювете с толщиной слоя 1 см.

### Результаты и их обсуждение

**Определения константы диссоциации реагента.** Для определения констант диссоциации реагента использовали pH-метрическое титрование в водной среде. Объем  $1 \cdot 10^{-3}$  М титруемых растворов составляет 50 мл. Ионную силу ( $I=0.1$ ) поддерживали постоянным введением рассчитанного количества KCl. Титрантом служил  $2 \cdot 10^{-2}$  М раствор KOH, свободный от углекислоты. Для расчета констант диссоциации реагента использовали уравнение [6]. Согласно расчетам  $pK_1=5.05 \pm 0.07$ ,  $pK_2=8.89 \pm 0.04$ ,  $pK_3=10.32 \pm 0.08$ .

**Исследование комплексообразования церия(III).** Изучение зависимости комплексообразования от кислотности среды показало, что максимальный выход бинарного комплекса наблюдается при pH=5-7,  $\lambda_{\max}=515$  нм, а в присутствии ЦПХ образуется смешанолигандное соединение оптимальный pH 3-5,  $\lambda_{\max}=569$  нм. Сняты спектры светопоглощения реагента и его комплексов с церием(III) в присутствии и в отсутствии ЦПХ (рис.1).



**Рис.1.** Спектры поглощения комплексов L с церием в отсутствие ЦПХ (1) и в присутствии ЦПХ (2).  $c_{Ce} = c_L = c_{ЦПХ} = 4 \cdot 10^{-5}$  М,  $l=1$  см.

Из спектра видно, что в присутствии ЦПХ образуется смешанолигандный комплекс. Для изучения влияния ЦПХ на комплексообразование

зования при оптимальных условиях были сняты спектры поглощения ЦПХ, L-ЦПХ. Установлено, что максимум поглощения для них наблюдается при 259, 571 нм, соответственно. Видно, что под влиянием ЦПХ на L наблюдается сдвиг. Это доказывает, что в системе реализуется лиганд-лигандное взаимодействие.

С использованием кривой насыщения  $4 \cdot 10^{-5}$  М раствора комплекса CeL раствором ЦПХ по методу пересечения кривых определена константа устойчивости смешанолигандного комплекса. С этой целью для нескольких точек кривой насыщения находили равновесную концентрацию ( $c_k$ ) комплекса CeL–ЦПХ:  $c_k = c_{CeL} (\Delta A / \Delta A_{пр})$ , где  $\Delta A / \Delta A_{пр}$  – отношение предельного значения разности оптических плотностей раствора смешанолигандного комплекса в условиях насыщения и раствора комплекса CeL при  $c_{CeL} = const$ . Затем по уравнению  $K_n = c_k / (c_{CeL} - c_k)(c_{ЦПХ} - nc_k)^n$  рассчитывали константу устойчивости [7].

Известно, что форма реагента в растворе зависит от кислотности среды. Для определения форм реагента ответственных за комплексообразование с церием, с использованием уравнения [8], на основе  $pK_1$ ,  $pK_2$  и  $pK_3$  рассчитаны мольные доли ионной и молекулярной форм L и построены диаграммы распределения реагента в растворах (рис. 2).

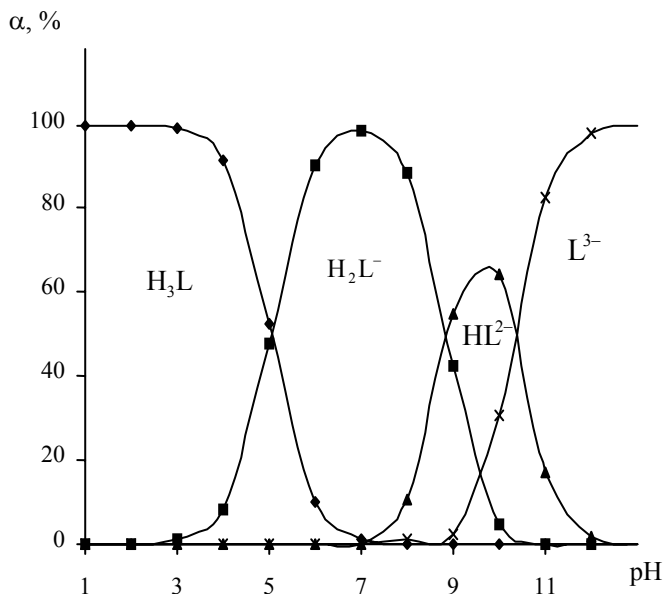


Рис. 2. Диаграмма распределения реагента в растворе

Из рис. 2 видно, что реакционноспособной формой реагента в присутствии и в отсутствии ЦПХ является в основном  $H_2L^-$  и  $H_3L$ .

Однородно- и смешанолигандные соединения церия(III) образуются

сразу после смешивания компонентов. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий. Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [9]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл. 1).

Таблица 1

**Основные фотометрические характеристики реакций церия(III) с реагентами**

Реагент	$\lambda_{\max}$ , нм	$pH_{\text{опт}}$	Соотношение Се:реагент	$\varepsilon \cdot 10^3$	lgK	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
L	515	6	1:2	4.5	4.65±0.17	0.56 – 3.36
L + ЦПХ	569	4	1:2:2	10.0	5.15±0.03	0.56 – 4.48
2,6-Дибром-4-хлоркарбокси-арсеназо [1]	630	–	1:2	160.0	–	0-0,8

Для установления селективности реакций было изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование церия(III) в присутствии и в отсутствии ЦПХ (табл.2).

Таблица 2

**Допустимые отношения посторонних веществ к церию(III) при его определении в виде однородно (CeL) и смешанолигандных (CeL + ЦПХ) комплексов (погрешность 5%)**

Ион	CeL	CeL + ЦПХ	2,6-Дибром-4-хлоркарбокси-арсеназо [1]
Na(I)	Не мешает	Не мешает	
K(I)	То же	То же	
Zn(II)		139	
Mn(II)	4	196	50
Ni(II)		211	10
Co(II)		21	
Cu(II)	46	46	10
Sr(II)		188	
Al(III)	4	1.2	100
Cr(III)	37	111	
Bi(III)		7.5	
Pb(IV)		4.4	
V(V)	11	18	30
Mo(VI)		69	12

**Определение церия(III) в искусственной смеси.** Для определения церия в присутствии 0.5 мл  $10^{-1}$  М раствора каждого иона ( $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) в мерную колбу емк. 25 мл помещают 0.10-0.80 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора церия(III), 3.0 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора ЦПХ и 3.0 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М

раствора реагента. Раствор разбавляют до метки буферным раствором с рН 4 и измеряют оптическую плотность при 440 нм по отношению к раствору L–ЦПХ. Содержание церия(III) в исследуемых растворах определяют по градуировочному графику (табл. 3).

Таблица 3

**Результаты фотометрического определения церия в присутствии  
Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Zn<sup>2+</sup>**

Введено Се, мкг	Найдено Се, мкг	S <sub>r</sub>
28.0	28.5	0.02
56.0	55.6	0.02
84.0	83.5	0.01
112.0	110.8	0.02

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Jia Y., Li Q., Wang F. Studying of determination of rare earth elements by photometric method with application of 3-bromarsenazo // Geol. and Resour., 2005, v.14, № 2, p.151-153
2. Li Z., Yang Y., Liu J. et. al. Novel sensitive and selective method for spectrophotometric determination of cerium(III) in biological samples using 2,6-dibromo-4-chlorocarbox-yarsenazo // Anal. Lett., 2002, v.35, № 12, p.1959-1975
3. Yi J. Determination of rare earth elements in biological tests // Chem. Intermediates, 2003, v.33, № 3, p.61-62 33
4. Amin A., Mohammed T. Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and rare earth metals with pyrimidine azo dyes and cetylpyridinium chloride // Talanta, 2001, v.54, № 4, p.611-620
5. Дашдэндэв Б., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Влияние поверхностно-активных веществ и внешних условий на комплексообразование эрбия с 5-Вг-ПААФ // Вестник Московского Университета. Химия, 2000, Т.41, № 2, с.115-118
6. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
7. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. Под ред. Спицына В.И., М.: Наука, 1982, 264 с.
8. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001, 267 с.
9. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.

**SETİLPİRİDİNXLORİD İŞTİRAKINDA SERİUMUN(III)  
2-(2-HİDROKSİFENİLLAZO) NAFTALİN-1,8-DİHİDROKSİ-3,6-DİSULFONATRİUM  
İLƏ KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI**

**S.R.HACIYEVA, F.E.HÜSEYNOV, M.T.AXUNDOVA, F.M.ÇIRAQOV**

**XÜLASƏ**

Setilpiridinxlorid (SPX) iştirakında və iştirakı olmadan seriumun(III) 2-(2-hidroksi-fenilazo) naftalin-1,8dihidroksi-3,6-disulfonatium ilə kompleksəmələgətirməsi öyrənilmişdir. Eyni CeL- və müxtəlifliqandlı CeL-SPX birləşmələr uyğun olaraq pH 6 və pH 4-də əmələ

gəlir. Eyni- (1:2) və müxtəlifliqandlı (1:2:2) birləşmələrin tərkibində komponentlərin nisbəti müəyyən olunmuşdur. Ber qanunu uyğun olaraq 0.56–3.36 və 0.56–4.48 mkq/ml Ce qatılıq intervalında ödənilir. Süni qarışıqda seriumun fotometrik təyini metodikası işlənmişdir.

**Açar sözlər:** fotometrik təyinat, kompleksmələgəlmə, serium

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COMPLEXFORMATION  
OF CERIUM(III) WITH 2-(2-HYDROXYPHENILAZO)  
NAPHTALINE-1,8-DIHYDROXY-3,6-DISULPHOSODIUM  
IN THE PRESENCE OF CETYLPYRIDINE CHLORIDE**

**S.R.HAJIYEVA, F.E.HUSEYNOV, M.T.AKHUNDOVA, F.M.CHIRAGOV**

**SUMMARY**

The paper studies complex formation of cerium (III) with 2-(2-hydroxyphenilazo) naphthalene-1,8-dihydroxy-3,6-disulphosodium in the presence and absence of cetylpyridine chloride (CPC). Homogeneous CeL– and mixed ligand CeL-CPC compounds are formed at pH 6 and pH 4. The ratio of reagents in homogeneous composition is (1:2) while in mixed ligand composition it equals to (1:2:2). Beer's law is observed in the intervals of concentration 0.56–3.36 and 0.56–4.48  $\mu\text{g/ml}$  Ce. The technique for the photometric determination of cerium is worked out in the artificial mixture.

**Key words:** photometric determination, complexformation, cerium

*Поступила в редакцию: 29.12.2010 г.*

*Принято к печати: 27.05.2011 г.*