

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ(III)
С 2,2',3,4-ТЕТРАОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА

С.Р.ГАДЖИЕВА, Т.И.АЛИЕВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ

Изучено комплексообразование скандия(III) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в отсутствие и присутствии 1,10-фенантролина, 8-оксихинолина и α,α' -дипиридила. Установлены оптимальные условия их образования, рассчитаны спектрофотометрические характеристики. Вычислены константы устойчивости комплексов. Определены их составы различными методами. Изучение влияния посторонних ионов на комплексообразование показало, что определение скандия (III) с этим реактивом в присутствии третьего компонента обладает высокой избирательностью.

Из литературы известны методики фотометрического определения скандия, например, стильбазо, 4-(2-пиридилазо)резорцин, бромпирогаллоловый красный, стильбазохром, резорциальдегид-формилгидразон, эриохромцианин, о-оксифенилфлуорон, несмотря на высокую чувствительность, имеют некоторые недостатки, которые в большинстве случаев связаны с малоизбирательностью методик. Определению скандия в указанных, а также в других методиках, в той или иной степени мешают почти все элементы, сопутствующие ему в промышленных и природных объектах.[1]. Поэтому разработка высокоизбирательных методик определения скандия(III) считается весьма актуальной.

2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол относится к классу азосоединений на основе пирогаллола, которые считаются ценными аналитическими реагентами для фотометрического определения ряда металлов.[2]

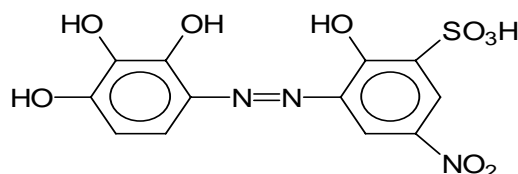
Цель настоящей работы –спектрофотометрическое исследование разнолигандных комплексов скандия с этим реагентом в присутствии и отсутствии третьего компонента и разработка высокоселективной методики фотометрического определения его в алюмосиликатных рыхлых отложениях.(СГХМ-2).

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на

спектрофотометре “Lambda-40“ с компьютерным обеспечением (фирмы «Perkin Elmer») и на фотоэлектрокалориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя $l=1$ см. Значение рН анализируемых растворов контролировали рН-метром марки рН-121 со стеклянным электродом. Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

Реагенты и растворы. Реагент синтезирован по методике [2], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



ИК-спектр (cm^{-1}): 1578 (-N=N-); 1042, 1046, 1050, 1054 (Ar-OH)

Вычислено, % C 38,81; H 2,43; N 11,32; S 8,63.

Найдено, % C 38,79; H 2,39; N 11,30; S 8,60.

Реагент хорошо растворим в воде. В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор скандия(III), приготовленный из металлического скандия [3], $1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор реагента (ТСНАБ), $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольные растворы 1,10-фенантролина, 8-оксихинолина и α, α' -дипиридила. Для создания необходимых значений рН использовали фиксанал HCl (рН=1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (3-11).

Результаты и их обсуждение

Изучение зависимости комплексообразования от рН показало, что выход комплекса ScR максимален при рН =2, $\lambda_{\text{max}}=477$ нм, а реагент имеет максимальное поглощение при $\lambda=397$ нм. В присутствии 1,10-фенантролина, 8-оксихинолина и α, α' -дипиридила образуются трехкомпонентные соединения ScR-Fen, ScR-OX, ScR-Dip, оптимальные при рН=2, $\lambda_{\text{max}}=480$, 479, 480 нм. (рис.1).

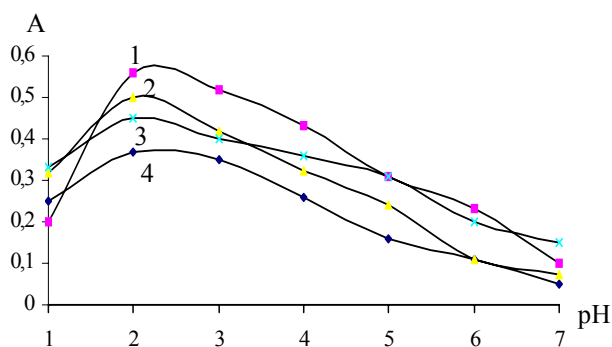


Рис.1. Зависимость оптической плотности растворов комплекса скандия(III) от рН в присутствии и отсутствии третьего компонента при $\lambda_{\text{опт}}$ на фоне холостого опыта. 1. ScR; 2. ScR-Fen; 3. ScR-Ox; 4. ScR- α, α' -Dip

Изучение спектров поглощения разнолигандных комплексов в зависимости от pH среды показало, что при их образовании наблюдается bathochromный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса.(рис.2).

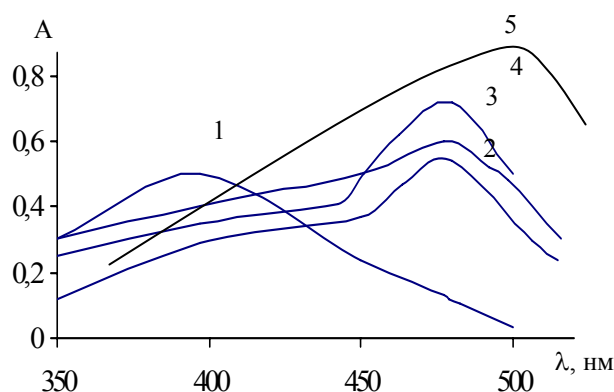


Рис.2. Спектры поглощения раствора реагента и его комплексов с скандием(III) в присутствии и отсутствии третьего компонента при оптимальном значении pH соответствующих систем

1-R; 2. Sc-R; 3. Sc-R-Fen; 4. Sc-R-Ox; 5. Sc-R- α, α' -Dip $C_{Sc}=1 \cdot 10^{-3}$ M; $C_R=1 \cdot 10^{-3}$ M; $C_{Ox, Fen, -\alpha, \alpha'-Dip}=1 \cdot 10^{-2}$ M, Lambda-40, $\ell=1$ см, фон- H_2O

Соотношение реагирующих компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий[4]. Результаты всех методов показали, что соотношение компонентов в бинарном комплексе Sc-R равно 1:2, в разнолигандных комплексах равно 1:2:1.

Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций Sc-R 0,025-2,52 мкг/мл, Sc-R-Fen 0,05-2,88 мкг/мл, Sc-R-Ox 0,05-2,16 мкг/мл, Sc-R- α, α' -Dip 0,05-2,88 мкг/мл. Молярные коэффициенты светопоглощения при λ_{opt} комплексов равны $\epsilon_{Sc-R}=18500$, $\epsilon_{Sc-R-Fen}=28000$, $\epsilon_{Sc-R-Ox}=25000$, $\epsilon_{Sc-R-\alpha, \alpha'-Dip}=22500$.

Установлено, что в присутствии третьего компонента значительно увеличивается избирательность реакции. Сравнительные данные избирательности фотометрического определения скандия с известными методиками приведены в таблице 1.

Таблица 1

Допустимые соотношения посторонних и маскирующих веществ к скандию при ее определении в виде бинарного и разнолигандных комплексов (массовые соотношения с погрешностью 5 %)

Ион или вещество	Sc-R	Sc-R- α, α' -Dip	Sc-R-Fen	Sc-R-Ox	Эриохром цианин[5]	Морин [1]
Na(I)	50	2555	3066	3067	-	
K(I)	90	4333	5200	6933	-	Мешает
Mg(II)	27	267	427	375	-	
Ca(II)	444	622	889	533	-	Мешает
Ba(II)	1522	2436	2436	1827	-	Мешает
Zn(II)	72	722	1011	867	-	
Cd(II)	124	1244	1493	1493	-	
Mn(II)	61	611	1100	611	-	
Ni(II)	66	393	1311	787	-	
Co(II)	131	656	1180	787		
Sn(II)	1322	2644	1586	1586	Мешает	
Cu(II)	711	1422	1137	853	Мешает	Мешает
Pb(II)	46	460	279	230	Мешает	Мешает
Al(III)	60	300	360	300	Мешает	Мешает
Ga(III)	8	64	56	80	Мешает	Мешает
In(III)	13	65	52	78	Мешает	Мешает
Nd(III)	16	80	80	64	Мешает	
Bi(III)	23	232	279	279	Мешает	Мешает
Cr(III)	12	578	1156	693	Не мешает	
Zr(IV)	101	1011	1011	1213	Мешает	Мешает
V(V)	6	42	36	30	Мешает	
Mo(VI)	21	189	210	210	Мешает	
W(VI)	204	2044	2862	2463	Мешает	
C ₂ O ₄ ²⁻	20	60	100	80		
Мочевина	667	800	933	800		
Тиомоч-а	846	1015	870	1013		
Трилон Б	8	40	64	72	Мешает	
Лимонная кислота	43	86	86	213	Мешает	

Вычислены константы устойчивости исследованных комплексов скандия (III). Согласно расчетам $\lg K_1=4,21\pm 0,09$ (Sc-R); $\lg K_1=4,66\pm 0,07$ (Sc-R-Fen); $\lg K_1=4,84\pm 0,08$ (Sc-R-Ox); $\lg K_1=4,83\pm 0,04$ (Sc-R- α, α' -Dip)

Определение скандия в алюмосиликатных рыхлых отложениях (СГХМ 2)

Ход анализа. Для анализа взято 2,5 г образца алюмосиликатного рыхлого отложения (СГХМ2). Растворяют образец в смеси 10 мл HF +5мл HNO₃ +15 мл HCl нагревают в графитовом тигле при 50⁰-60⁰ С. Для полной отгонки избытка HF в осадок прибавляют 3 раза 5 мл HNO₃. Полученный раствор растворяют в дистиллированной воде, переводят в колбу емкостью 25 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Аликвоту полученного раствора помещают в 3 колбы вместимостью 25 мл. В первую колбу добавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М реагента (ТСНАБ)+1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М 1,10-фенантролин, во вторую колбу 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М реагента +1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М 8-оксихинолин, в третью колбу 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М реагента +1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М - α, α' -дипиридила и разбавляют до метки с рН 2. Оптическую плотность растворов измеряют при $\lambda=490$ нм в кювете $\ell=1$ см на КФК-2 относительно раствора фона. По калибровочной кривой определяют содержание скандия в пробе. Полученные данные показаны в таблице 2.

Таблица 2

*Результаты определения скандия
в алюмосиликатных рыхлых отложениях (СГХМ-2)*

Образец (СГХМ-2)	Найдено, %	<i>Po pasportu</i>	Найдено, мкг/мл
Sc-R	0,0015±0,0005	0,0015	0,064
Sc-R-Fen	0,00145±0,0009	0,0015	0,081
Sc-R-Оx	0,00145±0,0007	0,0015	0,072
Sc-R- α, α' -Dip	0,00145±0,0006	0,0015	0,073

LİTERATURA

1. Хольцбехер З., Крал М., Дивиш Л., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир. 1979. 752 с.
2. Гамбаров Д.Г. // Новый класс фотометрических реагентов-соединений на основе пирогаллола. Дис. док. хим. наук. М.: МГУ, 1984, 38 с.
3. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика –аналитика. М.: Металлургия, 1976, 184с.
4. Булатов М.М. Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, с.432
5. Moldovan Z. Viadescu L. // An. Univ. Bucuresti. Chim.-1997. №6. с.29-34., РЖХ 00.06.-19Г.168. №:6, 2000г

SC (III)-UN 2, 2',3,4 – TETRAOKSİ - 3' - SULFO-5-NİTROAZOBENZOLLA ÜÇÜNCÜ KOMPONENTLƏRİN İŞTİRAKINDA FOTOMETRİK TƏYİNİ

S.R.HACIYEVA, T.I.ƏLİYEVƏ, F.M.ÇİRAQOV

ANNOTASIYA

Spektrofotometrik metodla 2,2',3,4 – tetraoksi - 3' - sulfo-5-nitroazobenzolun (R) skandiumun (III)-un 1,10-fenantrolin, 8-oksixinolin, α, α' -dipiridil iştirakında kompleks əmələgətirməsi öyrənilmişdir. Onların əmələgəlməsinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmiş, spektrofotometrik kəmiyyətlər və komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Təyinatə kənar ionların və pərdəleyicilərin təsiri öyrənilmişdir.

**PHOTOMETRIC DETERMINATION OF SCANDIUM WITH
2, 2', 3, 4-TETRAOXY-3'-SULFO-5'-NITRO AZOBENZENE
WITH III COMPONENTS**

S.R.GADJIEVA, T.I.ALIYEVA, F.M.CHIRAGOV

ABSTRACT

Spektrophotometric determination of scandium with 2,2',3,4-tetraoxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzene, with III components has been studied. The optimum conditions of formation and composition of binary and heteroligand complexes of scandium have been established. The basic spektrophotometric characters and constants of stability of complexes have been calculated and there have been elaborated by the selective photometric methods for determination of scandium in complex object in the form of heteroligand complex.