

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ 2,3,4-ТРИОКСИ-4'-СУЛЬФОАЗОБЕНЗОЛА И КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**Х.Д.НАГИЕВ, Ф.В.КУЛИЕВА, А.К.БАБАЕВ, Д.Г.ГАМБАРОВ***Бакинский Государственный Университет*

Фотометрическим методом изучено комплексобразование алюминия с 2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензолом в присутствии и отсутствии катионных поверхностно-активных веществ-бромид цетилпиридиния и бромид цетилтриметиламмония. Изучено влияние катионных ПАВ на химико-аналитические характеристики комплекса алюминия с реагентом. Вычислены основные спектрофотометрические характеристики и константы устойчивости комплексов. Разработаны простые и селективные методики фотометрического определения алюминия в виде разнолигандных комплексов Al-R-ПАВ в стандартных образцах на цинковой основе.

Большинство методик для фотометрического определения алюминия отличаются прежде всего малой избирательностью /1-4/. Разнолигандные комплексы в этом отношении имеют несомненный интерес, т.к. за счет насыщения координационных возможностей центрального иона увеличивается прочность комплекса, а это в свою очередь увеличивает избирательность реакции /5/.

Поэтому в данной работе нами исследовано образование разнолигандных комплексов алюминия с азосоединением на основе пирогаллола - 2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензолом и катионными поверхностно-активными веществами и разработаны высокоселективные методики фотометрического определения его в виде разнолигандных комплексов в стандартных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре «Lambda-40» с компьютерным обеспечением (фирмы «Perkin Elmer») и на фотоэлектрокалориметре КФК-2 в кюветах с толщиной слоя $l=1$ см. Кислотность растворов контролировали рН-метром марки рН-121 со стеклянным электродом.

Реагенты и растворы. Стандартный $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор алюминия готовили растворением точной навески алюминиевой фольги «ос.ч.» в концентрированной HCl при нагревании /6/. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора перед употреблением.

Раствор 2,3,4-триокси-4'-сульфоазобензола (R) $2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации готовили растворением его соответствующей навески в воде. В качестве третьего компонента использовали катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) - бромид цетилпиридина (ЦПВг) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАВг). Рабочие $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы ПАВ также готовили растворением их соответствующих навесок в воде.

Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH-3÷11) и фиксаж HCl (pH-1÷2). Все реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили различные количества раствора алюминия до его конечных концентраций 0,11÷1,10 мкг/мл, 2,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента и 0,6 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора ПАВ, разбавляли до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH=4. Аналогично готовили раствор контрольного опыта. Оптическую плотность измеряли на КФК-2 при $\lambda_{\text{опт.}}$ в кювете толщиной слоя $l=1$ см относительно раствора контрольного опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Алюминий с реагентом (R) образует окрашенное комплексное соединение в области pH=1÷8. Спектры поглощения реагента и его комплекса с алюминием были изучены при различных значениях pH среды и в широком интервале длин волн. Установлено, что реагент представляет собой трехосновную кислоту и в зависимости от кислотности среды может находиться в молекулярной (H_3R) и анионных (H_2R^- , HR^{2-} , R^{3-}) формах. В кислой среде при pH=0÷5 реагент, в основном, находится в молекулярной форме H_3R .

Максимальное поглощение молекулярной формы реагента наблюдается при 382 нм, а его комплекса с алюминием(III) при 440 нм (рис.1, кривые 1 и 2). Оптимальное значение pH комплексообразования равно - 5 (рис.2, кривая 1). Учитывая изменение окраски реагента и комплекса в зависимости от pH среды, изучение светопоглощения комплекса проводилось на фоне реагента и установлено, что максимальный выход комплекса наблюдается при $\lambda=440$ нм. Для полного связывания ионов Al(III) в комплекс Al(III)-R необходима $1 \cdot 10^{-4}$ М концентрация реагента.

Влияние ПАВ на химико-аналитические свойства комплекса Al-R. В присутствии катионных ПАВ: ЦПВг и ЦТМАВг образуются разнолигандные комплексы Al-R-ЦПВг и Al-R-ЦТМАВг. Изучение спектров поглощения разнолигандных комплексов в зависимости от pH среды показало, что при их образовании наблюдается батохром-

ный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса и максимумы светопоглощения сдвигаются в кислую среду. Максимальное поглощение комплексов Al-R-ЦПВг и Al-R-ЦТМАВг наблюдается при 447 и 451 нм (рис.1, кривые 3 и 4). Как видно из рис.2, максимальный выход обоих разнолигандных комплексов наблюдается при pH=4 (кривые 2 и 3). Светопоглощение для разнолигандных комплексов Al-R-ЦПВг и Al-R-ЦТМАВг максимально относительно контрольного опыта (R+ПАВ) при 490 и 440 нм соответственно.

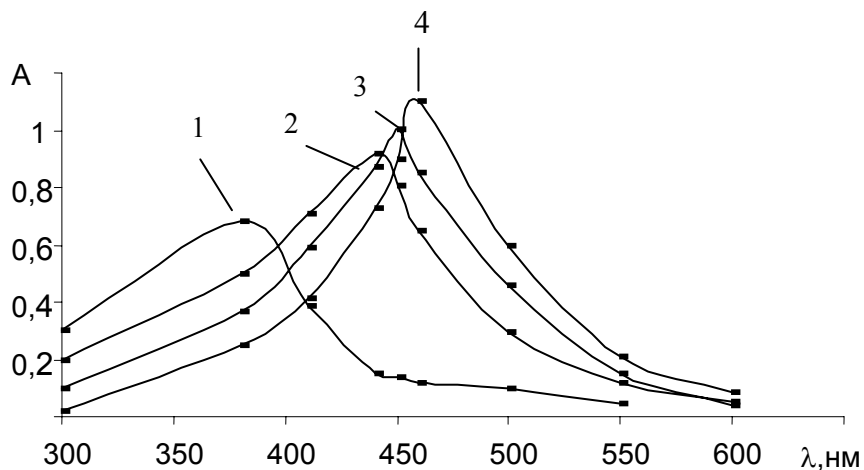


Рис.1. Спектры поглощения растворов реагента и его комплексов с алюминием при оптимальном pH среды.

1. R, 2. Al-R, 3. Al-R-ЦПВг, 4. Al-R-ЦТМАВг

$C_m=4 \cdot 10^{-5} M$, $C_R=1 \cdot 10^{-4} M$, $C_{ПАВ}=2,4 \cdot 10^{-4} M$, $l=1 \text{ см}$, $\lambda=40$.

В дальнейшем для установления оптимальных условий образования разнолигандных комплексов было изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени. Найдено, что максимальный выход комплекса Al-R-ЦПВг наблюдается при $1,2 \cdot 10^{-4} M$ R и $1,6 \cdot 10^{-4} M$ ЦПВг, а Al-R-ЦТМАВг при $2 \cdot 10^{-4} M$ R и $2,4 \cdot 10^{-4} M$ ЦТМАВг соответственно. Бинарный и разнолигандные комплексы алюминия образуются через 10 минут после смешивания растворов компонентов и образующиеся комплексы отличаются по устойчивости. Так, если бинарный комплекс Al-R устойчив в течение менее двух часов и при нагревании до $50^{\circ}C$, то разнолигандные комплексы Al-R-ЦПВг и Al-R-ЦТМАВг устойчивы в течение более суток и при нагревании до $80^{\circ}C$.

Стехиометрия и константы устойчивости ($lg\beta$). Соотношение компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлены методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия /7/. Результаты всех методов

показали, что соотношение компонентов в бинарном комплексе Al-R равно 1:2, а в разнолигандных комплексах Al-R-ЦПВг и Al-R-ЦТМАВг-1:1:1. Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах /8/.

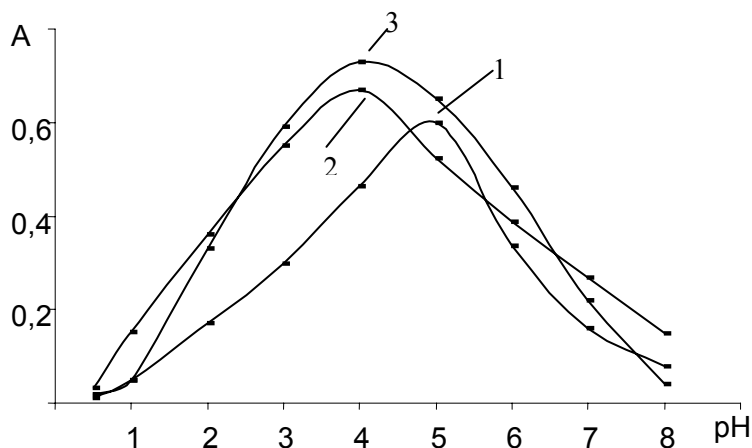


Рис.2. Зависимость оптической плотности комплексов алюминия от pH среды при $\lambda_{\text{опт}}$ на фоне холостого опыта.
 1. Al-R, 2. Al-R-ЦПВг, 3. Al-R-ЦТМАВг
 $C_{\text{Al}}=4 \cdot 10^{-5}\text{M}$, $C_{\text{R}}=1 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{ПАВ}}=2,4 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $\ell=1\text{cm}$, КФК-2.

По методу пересечения кривых определены состав и константа устойчивости бинарного комплекса Al-R. Подтверждены результаты, полученные вышеуказанными методами при определении стехиометрии и найдено, что $\lg\beta=6,23$. Учитывая молярное соотношение компонентов в составе разнолигандных комплексов, определены константы устойчивости. Установлено, что в присутствии ЦПВг и ЦТМАВг примерно на десять порядков повышается устойчивость комплексов: соответственно $\lg\beta(\text{Al-R-ЦПВг})=18,47$; $\lg\beta(\text{Al-R-ЦТМАВг})=16,68$.

Таблица 1

Основные спектрофотометрические характеристики комплексов алюминия

Комплексы	pH ₀ пт	$\lambda_{\text{мах}}$, нм	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	$\Delta\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^4$	$\lg\beta$	Диапазон опред. кон- цен. мкг/мл
Al-R	5	440	440	58	1,55	6,23	0,11-1,3
Al-R-ЦПВг	4	447	490	65	1,70	18,47	0,11-1,10
Al-R-ЦТМАВг	4	451	440	69	1,875	16,68	0,11-1,10

Молярные коэффициенты светопоглощения при $\lambda_{\text{опт}}$ комплексов Al-R, Al-R-ЦПВг и Al-R-ЦТМАВг соответственно равны $1,55 \cdot 10^4$,

$1,70 \cdot 10^4$ и $1,875 \cdot 10^4$. Подчиняемость закону Бера для комплекса Al-R наблюдается в диапазоне концентрации алюминия $0,11 \div 1,30$ мкг/мл, а для комплексов Al-R-ЦПВr и Al-R-ЦТМАВr $0,11 \div 1,10$ мкг/мл. Основные спектрофотометрические характеристики бинарного и разнолигандных комплексов приведены в табл.1.

Таблица 2

Сравнение избирательности фотометрического определения алюминия

Посторонние ионы и вещества	Допустимое соотношение Al:Me			
	R	R+ЦПВr	R+ЦТМАВr	ХлорфосфозоI /9/
Щелочные металлы	1:2000	1:4000	1:4000	
Mg(II)	1:180	1:600	1:300	1:22,5
Ca(II)	1:300	1:1300	1:1000	1:60
Ba(II)	1:1020	1:1000	1:1000	1:75
Cu(II)	1:0,23	1:2,5	1:2,5	1:17,5
Co(II)	1:2,2	1:13	1:6,6	1:7,5
Ni(II)	1:2,2	1:13	1:6,6	1:3,5
Cd(II)	1:8,3	1:415	1:415	
Mn(II)	1:204	1:1400	1:1400	1:5
Zn(II)	1:2,42	1:1000	1:1000	1:250
Fe(III)	1:0,5	1:5	1:5	
Bi(III)	1:0,2	1:13,5	1:8	1:17,5
Ga(III)	1:0,25	1:0,5	1:0,5	
In(III)	1:0,43	1:8,5	1:4,3	
Cr(III)	1:1930	1:1400	1:2000	
Ti(IV)	1:0,2	1:20	1:20	
Zr(IV)	1:0,1	1:2	1:2	
Hf(IV)	1:0,1	1:0,1	1:0,2	
V(V)	1:0,1	1:0,2	1:0,3	1:7,5
Mo(VI)	1:2,1	1:21	1:10,5	1:4,5
W(VI)	1:3,6	1:28	1:28	1:20
F ⁻	1:0,5	1:2	1:2	м.л.к
C ₂ O ₄ ²⁻	1:5	1:10	1:10	м.л.к
HPO ₄ ²⁻	1:130	1:20	1:20	
Тартрат	1:1,2	1:6	1:5	м.л.к
Цитрат	1:4,3	1:7	1:7	м.л.к
Трилон Б	1:3	1:7	1:10	
м.л.к.- мешают любые концентрации				

Влияние посторонних ионов. Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение алюминия в виде бинарного и разнолигандных комплексов показало,

что в присутствии ПАВ значительно увеличивается избирательность реакции, особенно с ионами Cd, Mg, Ca, Mn(II), Zn, In, Ti^(IV), Zr^(IV), Mo^(VI) и W^(VI). Определению не мешают более 1000-кратные избытки Ca, Ba, Mn(II), Zn, Cr(III) и щелочных металлов. Сравнительные данные по избирательности и фотометрического определения алюминия в виде бинарного и разнолигандных комплексов, а также известная методика с хлорфосфонозо I /9/ приведены в табл.2.

Применение. Разработанные методики апробировали при анализе стандартных образцов на цинковой основе. (табл.3)

Навеску образца в 0,5 г при нагревании растворяли в 25 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и упаривали до влажных солей. Остаток растворяли при нагревании в бидистилляте, фильтровали и промывали горячей водой. Фильтрат и промывные воды переводили в мерную колбу емкостью 100 мл, доводили до метки и хорошо перемешивали. Аликвотную часть этого раствора переносили в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступали, как написано в методике. Содержание алюминия находили по градуировочному графику. Результаты определения алюминия в стандартных образцах на цинковой основе приведены в табл.3.

Таблица 3

**Результаты определения алюминия в цинковых сплавах
(n=5, p=0,95)**

Марка образца	Аттестованное содержание элементов%	Найдено, %		Сред.станд.отк, Sr	
		R+ ЦПВr	R+ ЦТМАВr	R+ ЦПВr	R+ ЦТМАВr
М 158-1	Al-2,9; Cu-1,4; Mg-0,01; Pb-0,035; Fe-0,013; Sn-0,016; Cd-0,033; Si-0,018; Zn-ост.	2,84	2,93	0,025	0,027
М 158-2	Al-2,5; Cu-0,65; Mg-0,065; Pb-0,014; Fe-0,023; Sn-0,001; Cd-0,0022; Si-0,0063; Zn-ост.	2,47	2,46	0,029	0,026
М 158-4	Al-3,8; Cu-1,3; Mg-0,06; Pb-0,015; Fe-0,027; Sn-0,0065; Cd-0,017; Si-0,015; Zn-ост.	3,82	3,818	0,020	0,017

Таким образом, предлагаемые методики фотометрического определения алюминия в виде разнолигандных комплексов просты, менее трудоемки по сравнению с известными и дают надежные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тихинов В.Н. Аналитическая химия элементов. Алюминий. М.: Наука, 1971. 366с.
2. Молот Л.А. Аналитическая химия алюминия. Саратов: Изд. Саратов. Универ. 1971. 135с
3. Саввин С.Б. Органическая реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат. 1971. 312с
4. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1976. 531с
5. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224с
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261с
7. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. 432 с.
8. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.Д. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитроуксусной кислотой. //Журн. Неорган. химия. 1961. Т.6, №9, с.2069-2076
9. Yuing-Quan Zhu., Lin Zhang., Jun-Yuhi. Спектрофотометрическое определение алюминия с [помощью] хлорфосфаназо I. //Talanta, 1983, V.30, №4. с. 291-293

ALÜMINIUMUN 2,3,4-TRIOKSI-4'-SULFOAZOBENZOL VƏ KATION TIP SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRLƏ FOTOMETRİK TƏYİNİ

X.C.NAĞIYEV, F.V.QULIYEVA, Ə.Q.BABAYEV, D.H.QƏMBƏROV

XÜLASƏ

Kation tip səthi-aktiv maddələr – setilpiridin bromid və setiltrimetilammonium bromid iştirakında alüminiumun 2,3,4-trioksi-4'-sulfoazobenzolla kompleks əmələ gətirməsi fotometrik metodla öyrənilmişdir. Alüminiumun bu reaktivlə kompleksinin kimyəvi-analitik xarakteristikalarına kation tip SAM-in təsiri öyrənilmişdir. Komplekslərin əsas spektrofotometrik xarakteristikaları və davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Alüminiumun sink əsaslı standart nümunələrdə AI-R-SAM müxtəlifliqandlı kompleksləri şəklində fotometrik təyini üçün sadə və seçici fotometrik təyinat metodikaları işlənib hazırlanmışdır.

**PHOTOMETRIK DETERMINATION OF ALUMINIUM WITH USING
2,3,4-TRIOXY-4'-SULPHOAZO-BENZENE AND CATION
SURFACE-ACTIVE COMPOUNDS**

Kh.J.NAGIEV , F.V .QULIYEVA, A.K. BABAYEV, D.G.GAMBAROV

SUMMARY

It has been studied complex formation of aluminium(III) with 2,3,4-trioxy-4'-sulphoazo-benzene in presense and absense of cation surface-active compounds (SAC) - bromide cetylpyridine and bromid-cetyltrimetylammonium. It has been studied the influence cation SAC to chemical-analytical characteristics of complex aluminium with reagent. The main spectrophotometric characteristics and constant stability of complexes has been calculated. It has been established the simple and selective methods of photometric determination aluminium as differentliqand complexes Al(III)-R-SAC in standart samples on the basic of zinc.