

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦВЕТНОЙ РЕАКЦИИ СКАНДИЯ(III)
С 2,2',3,4-ТЕТРАОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-НИТРОБЕНЗОЛОМ, МОДИФИ-
ЦИРОВАННЫМ НЕИОНОГЕННЫМ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ**

С.Р.ГАДЖИЕВА, Т.И.АЛИЕВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ
Бакинский Государственный Университет
tarana_chem@mail.ru

Спектрофотометрическим методом исследованы комплексы скандия(III) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в отсутствие и в присутствии третьего компонента–неионогенного поверхностно-активного вещества тритона X-114. Установлены оптимальные условия их образования, определены спектрофотометрические характеристики. Однороднолигандное ScR и смешаннолигандное соединения образуются при рН 2 и рН 1, имеют максимумы светопоглощения при 477, 435 нм, соответственно. Вычислены константы устойчивости комплексов. Разработана методика фотометрического определения скандия в горной породе трапп (СТ-IA).

Для фотометрического метода количественного определения скандия в сложных объектах были предложены многочисленные органические реагенты, имеющие высокую чувствительность, но сравнительно низкую избирательность. Среди них хромазурол S, 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол, 4-(2-тиазолилазо)резорцин (ТАР), хлорцианформазан, хлорфосфоназо и другие реагенты [1-4]. Эти органические реагенты не отличаются уникальной специфичностью и не могут быть использованы для обнаружения скандия на фоне многих элементов.

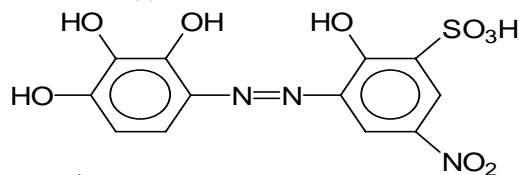
O,O'-тетрагидроксиазосоединения, синтезированные на базе пирогаллола, зарекомендовали себя как весьма перспективные реагенты для фотометрического определения многих элементов [5]. Поэтому изучение новых реакций этих реагентов со скандием (III) с целью установления и сравнительного обсуждения их аналитических возможностей представляет несомненный интерес. Целью данной работы была разработка новой селективной методики для фотометрического определения скандия(III) в горной породе трапп (СТ-IA) с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом (ТСНАБ) (H₃R) и неионогенным поверхностно-активным веществом тритоном X-114 (X).

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda-40» с компьютерным обеспечением (фирмы «Perkin Elmer») и на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя $l=1$ см. Значение рН анализируемых растворов контролировали рН-метром марки рН-121 стеклянным электродом. Удельную электропроводность растворов измеряли на кон-

дуктометре КЭЛ-1М 2.

Реагенты и растворы. Реагент синтезирован по методике [5], 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. Исходный раствор скандия с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ М готовили растворением рассчитанной навески металлического скандия в HCl по методике [6]. Более разбавленные растворы готовили разбавлением исходного раствора. Использовали $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор скандия(III) и $1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор реагента – 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензола (H_3R). В качестве третьего компонента использовали 1%-ный раствор тритона X-114 (X). Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1 ÷ 2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3 ÷ 11).

Результаты и их обсуждение

Ранее мы установили, что водный раствор 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензола (H_3R) при pH 2 имеет полосу поглощения с максимумом при 397 нм [7-8]. В этих условиях скандий(III) образует с этим реагентом комплекс ScR, который имеет максимум светопоглощения при $\lambda_{\text{max}}=477$ нм. В присутствии тритона X-114 образуется трехкомпонентное соединение при оптимальном pH 1, то есть $\text{pH}_{\text{опт}}$ комплексообразования сдвигается в кислую область, оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает, а $\lambda_{\text{max}}=435$ нм (ScR-X) (Рис.1-2).

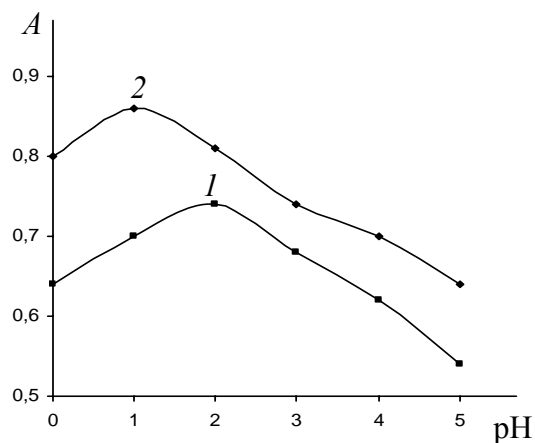


Рис.1. Зависимость оптической плотности растворов комплекса скандия(III) от pH в присутствии и отсутствии тритона X-114 при $\lambda_{\text{опт}}$ на фоне холостого опыта. 1.- ScR; 2.-ScR-X

Спектры поглощения смешаннолигандного комплекса сняты при различных рН. Из рис.2 видно, что однороднолигандный и смешаннолигандный комплексы скандия имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются bathochromно по отношению к максимуму поглощения реагента; при переходе от однородного к смешаннолигандному комплексу наблюдается значительный гипсохромный эффект, то есть при добавлении тритона X-114 (X) максимум сдвигается в коротковолновую область на 42 нм. Поэтому для исследования лиганд-лигандного взаимодействия сняли спектры поглощения ТСНАБ (H_5R)-Тритон X-114 (X) при рН 1 ($\lambda_{max}=421$ нм).

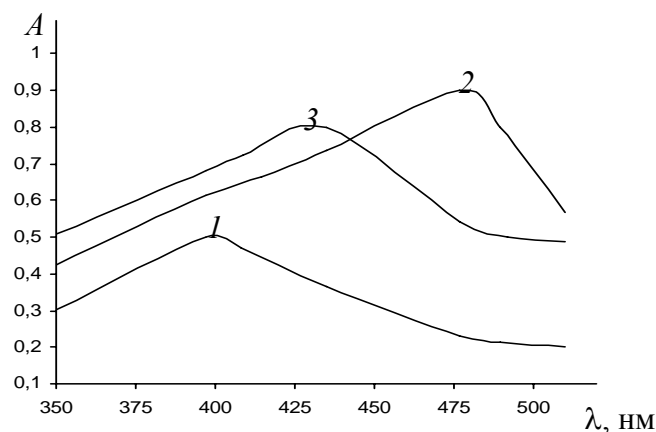


Рис.2. Спектры поглощения раствора реагента (1) и его комплексов с скандием(III) в отсутствии (2) и присутствии (3) тритона X-114 при оптимальном значении рН соответствующих систем $C_{Sc}=1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_R=1 \cdot 10^{-3}$ М; $C_X=1\%$; λ_{40} , $l=1$ см, фон-R

Из спектров ТСНАБ и раствора его ассоциата с тритоном X-114 (X) видно, что в растворе образуется ионный ассоциат между неионогенным поверхностно-активным веществом и сульфогруппой ТСНАБ.

Основные спектрофотометрические характеристики комплексов скандия (III) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные фотометрические характеристики реакций скандия(III) с органическими реагентами

Реагент	λ_{max} , нм	рН	Соотношение Sc : R	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мг/мл
сульфобензилазоксима-троповая кислота [1]	540	3-5	1:1	1,5	0,22-1,8
1-(2-тиазолил азо)-2-нафтол [2]	612	5	1:3	0,92	0,08-2,8
1-(2-пиридил азо) резорцин [9]	540	3,9	1:2	1,47	0,05-2,0
H_5R	477	2	1:2	$1,85 \pm 0,01$	0,03-2,5
$H_5R + X$	435	1	1:2:1	$4,30 \pm 0,01$	0,02-4,2

Из табл. 1 видно, что однороднолигандный и смешаннолигандный комплексы скандия(III) имеют иные максимумы поглощения, чем поглощение реагента. Эти соединения скандия(III) образуются быстро и устойчивы в течении более суток и при нагревании до 70⁰С. При рН 1 в присутствии тритона X-114 возрастает оптическая плотность комплекса скандия (III) с ТСНАБ. На основе этого можно предположить, что ассоциат имеет большую аналитическую значимость, чем ТСНАБ. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий [10]. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов вычислены из кривых насыщения. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера.

Для выяснения химизма комплексообразования в системе Sc-ТСНАБ в присутствии, так и в отсутствие тритона X-114 методом Астахова определены числа протонов, выделяющихся в результате комплексообразования и подтверждены указанные соотношения компонентов в комплексах [11].

Для определения константы устойчивости и стехиометрии однороднолигандного и смешаннолигандного комплексов скандия (III) использовали метод пересечения кривых. Как следует из полученных данных, присоединение тритона X-114 к хелату ТСНАБ со скандием приводит к увеличению константы устойчивости смешаннолигандного комплекса. Сравнение констант устойчивости ассоциата и его комплекса показывает, что чем выше устойчивость ассоциата, тем устойчив и его комплекс. Из табл.1 видно, что с увеличением констант устойчивости ассоциата и его комплекса снижается предел обнаружения скандия по реакции комплексообразования. Согласно расчетам, для ScR $\lg K_1=4,21\pm 0,09$ ($n=4$; $P=0,95$), а для ScR-X $\lg K_1=5,85\pm 0,05$.

При оптимальных условиях образования ассоциата (рН 1) ТСНАБ титровали раствором скандия(III) кондуктометрическим методом [12]. Результаты кондуктометрического титрования раствора ТСНАБ раствором тритона X-114 показывает, что чем меньше удельная электропроводность ТСНАБ, тем ниже удельная электропроводность его комплекса, поэтому увеличивается константа устойчивости ассоциата и его комплекса (табл.2).

Таблица 2

Удельная электропроводность ($m \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) однороднолигандного и смешаннолигандного комплексов скандия

$V_{R, \text{мл}}$ комплекс	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R-X (рН 2)	8,54	8,52	8,51	8,5	8,49	8,47	8,45	8,43	8,42	8,42
ScR (рН 2)	9,02	9,02	9,01	8,92	8,86	8,72	8,64	8,57	8,43	8,3
ScR-X (рН1)	8,35	8,33	8,31	8,3	8,28	8,27	8,24	8,21	8,19	8,1

Для выяснения возможности количественного определения скандия в различных материалах изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование скандия(III) с ТСНАБ-Тритоном X-114 (X), которое охарактеризовано предельно допустимыми отношениями по массе «элемент-Sc», при этом погрешность определения не превышала 5% (табл. 3).

Таблица 3

**Допустимые отношения посторонних веществ к скандию(III)
при его определении в виде бинарного (ScR) и смешанолигандного (ScR-X)
комплексов (погрешность 5%)**

Ион или вещество	ScR	ScR-X	сульфоназо [1]	Ксиленоловый оранжевый [1]	Ализарин красный С [1]
Na(I)	1:50	1:2556	не изучено	не изучено	не изучено
K(I)	1:90	1:4333	не изучено	не изучено	мешает
Mg(II)	1:27	1:267	не изучено	не изучено	не изучено
Ca(II)	1:444	1:622	не изучено	не изучено	мешает
Ba(II)	1:1522	1:2436	не изучено	не изучено	мешает
Zn(II)	1:72	1:722	мешает	не изучено	не изучено
Cd(II)	1:124	1:249	не изучено	не изучено	не изучено
Mn(II)	1:61	1:122	не изучено	не изучено	не изучено
Ni(II)	1:66	1:656	мешает	мешает	не изучено
Co(II)	1:131	1:656	мешает	не изучено	не изучено
Cu(II)	1:711	1:853	мешает	мешает	мешает
Pb(II)	1:46	1:232	не изучено	не изучено	мешает
Al(III)	1:60	1:300	мешает	мешает	мешает
In(III)	1:13	1:26	мешает	мешает	мешает
Ga(III)	1:8	1:16	мешает	мешает	мешает
Bi(III)	1:23	1:232	не изучено	мешает	мешает
Cr(III)	1:12	1:578	не изучено	не изучено	мешает
Zr(IV)	1:101	1:1011	мешает	мешает	не изучено
V(V)	1:6	1:12	мешает	не изучено	не изучено
Mo(VI)	1:21	1:1067	не изучено	не изучено	не изучено
W(VI)	1:204	1:2044	не изучено	не изучено	мешает
C ₂ O ₄ ²⁻	1:2	1:16	не изучено	не изучено	не изучено
Мочевина	1:667	1:800	не изучено	не изучено	не изучено
Тиомочевина	1:846	1:1015	не изучено	не изучено	не изучено
Трилон Б	1:8	1:96	не изучено	не изучено	не изучено
Лимонная кислота	1:43	1:128	не изучено	не изучено	мешает

По сравнению избирательности реагентов для определения скандия(III) известных из ассортимента [1-4] и ТСНАБ-Тритон X-114, видно, что в присутствии тритона X-114 значительно увеличивается избирательность реакции. Установлено, что разработанная методика определения скандия(III) с реагентом в присутствии тритона X-114 высоко избирательна. Так, определению скандия в виде разнолигандного комплекса не мешают многократные количества щелочных и щелочноземельных металлов.

Определение скандия в горной породе трапп (СТ-IA)

Для анализа взяли стандартный образец горной породы трапп СТ- IA (по ГОСТу 519-84 П), (% вес.) В-0,0015; Ва- 0,023; Ве- 0,00009; S- 0,04; V- 0,032; Cr- 0,014; Cs- 0,00009; Cu- 0,022; Zr- 0,013; H₂O- 0,97; Nb- 0,0008; Th- 0,0025; U- 0,00008; Co- 0,0046; Zn- 0,015; F- 0,025; Ga- 0,0046; Ge- 0,00016; Li- 0,0014; Mo- 0,00017; Sc- 0,0043; Pb- 0,0005; Sn- 0,00035; SiO₂- 49,1; TiO₂- 1,85; Ni- 0,0090; Pd- 0,005; La- 0,0014; Ce- 0,0026; Pr- 0,00027; Yb- 0,00038; Al₂O₃- 14,23; Fe₂O₃- 15,22;

FeO- 10,26; MnO- 0,21; CaO- 10,20; MgO- 5,74; Na₂O- 2,49; K₂O- 0,7; P₂O₅- 0,21; Sr- 0,027; Ta- 0,00012; Nd- 0,0015; Sm- 0,0005; W- 0,00007; Eu- 0,00023, соответственно.

5 г образца горной породы (трапп СТ-IA) растворяют в чашке из стеклогуглера в смеси 10 мл HF+9 мл HCl +3 мл HNO₃. Полученную пасту обрабатывают 5-6 мл HNO₃ при 70-80° С до полной отгонки HF [13]. Полученный осадок растворяют в воде, фильтруют в колбу емк. 50 мл и разбавляют водой до метки. При определении скандия(III) фотометрическим методом аликвотную часть полученного раствора помещают в колбу емк. 25 мл, добавляют 2 мл 1×10⁻³ М раствора R, 1 мл 1%-ного раствора тритона X-114, для устранения мешающего влияния алюминия, двухвалентного и трехвалентного железа добавляют 2 мл 1×10⁻¹ М раствора тиомочевины и разбавляют до метки буферным раствором с рН 1. Оптическую плотность растворов измеряют при 490 нм в кювете с l=1 см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Найдено (4,40±0,02)·10⁻³ % скандия. Полученные данные показаны в таблице 4.

Таблица 4

Результаты определения скандия в горной породе трапп (СТ-IA)

Образец горной породы (трапп СТ-IA)	По паспорту, %	Найдено, %
ScR	0,0043	0,0044±0,02
ScR-X	0,0043	0,0043±0,03

ЛИТЕРАТУРА

1. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.:Эдиториал УРСС, 2001, 510 с.
2. Bhalotra Anju, Puri Bal K. // Anal. Sci., 2000, V 16, №5, p. 507
3. Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И. // Заводск.лаборатория, 2006, №9, с.18
4. Zhou Zhiming, Liu Wen-han, Cheng-Li-fei. // Zhejiang Univ. Technol., 2002, V.30, №2, p.117.
5. Гамбаров Д.Г. Дис...докт. хим. наук. М.: МГУ, 1984, 38 с.
6. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976, 184 с.
7. Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. // Журн. аналит. Химии, том. 61, № 8, 2006, с.803
8. Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М.// Вест. Бакинского университета. Серия естественных наук, №2, 2005, с. 49
9. Chhatre Mangesh H., Shinde Vijay M. // Talanta, 1999, V.47, №2, p.413-419.
10. Булатов М.М., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.
11. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверева А.Д. // Журн. неорган. хим., Т.6, №6, 1961, с. 2069
12. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976, 304 с.
13. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: «Высшая школа», 1999, 438 с.

SKANDIUMUN (III) 2, 2, 3, 4 – TETRAOKSİ - 3'-SULFO-5-NİTROAZOBENZOL VƏ TRİTON X-114 İLƏ TRAPP (CT-IA) DA KOMPLEKS ƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN İŞTİRAKINDA SPEKTROFOTOMETRİK TƏYİNİ

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

XÜLASƏ

Spektrofotometrik metodla 2,2',3,4-tetraoksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolun (R) skandiumun (III)-un qeyri-ion səthi-aktiv maddənin triton X-114-ün iştirakında və iştirakı olmadan kompleks əmələgətirməsi öyrənilmişdir. Onların əmələgəlməsinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmiş, spektrofotometrik kəmiyyətlər hesablanmışdır. ScR-in binar və müxtəlifliqandlı kompleksləri pH 2 və pH 1-də əmələ gəlmiş, kompleksin maksimum işıqudması 477 və 435 nm-dədir.

Komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Təyinatə kənar ionların və pərdələyicilərin təsiri öyrənilmişdir. Trapp (CT-IA) dağ süxurunda skandiumun (III) fotometrik təyin metodikasası işlənilib hazırlanmışdır.

RESEARCH OF COLOR REACTION OF SCANDIUM (III) WITH 2, 2', 3, 4-TETRAOXY-3'-SULPHO-5'-NITROBENZENE, MODIFIED WITH UNIONIC SURFACE-ACTIVE COMPOUNDS

S.R.GADJIEVA, T.I.ALIEVA, F.M.CHYRAGOV

SUMMARY

By the spectrophotometric method has been investigated complexes of scandium (III) with 2,2',3,4-tetraoxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzene at absense and presence of the third component-unionic of surface-active substance of triton X-114. Optimum conditions of their formation has been established, has been spectrophotometric characteristics. Homogenous ScR and differentligand combinations has been formed at pH 2 and pH 1, have maximum lighth absorbtion at 477, 435 nm accordingly. It has been calculated of stability of complexe. The technique of photometric definition of scandium in rock (trapp CT-IA) has been s developed.