

УДК 543.4:541.49:54.412. 2

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ(IV) В ОКИСЛАХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ****Р.А.АЛИЕВА, З.М.АЛИЕВА, Ф.С.АЛИЕВА,
В.И.МАРДАНОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ**
Бакинский Государственный Университет
vusala_chem@mail.ru

Изучено комплексообразование тория(IV) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в присутствии катионных поверхностно-активных веществ –цетил пиридилий хлорида, цетилпиридилий бромид, цетилтриметиламмоний бромид. Найдены оптимальные условия образования комплексов. Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе однородно и смешаннолигандных соединений. Определены молярные коэффициенты поглощения, удельная электропроводимость и константы устойчивости комплексов тория(IV). Установлен интервал подчинения закону Бера. Разработана методика фотометрического определения тория(IV) в окислах редкоземельных элементов.

Ключевые слова: спектрофотометрическое определение тория(IV) комплексообразования, катионно поверхностно-активные вещества.

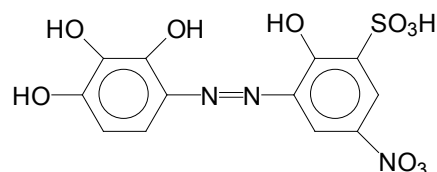
Для фотометрического определения тория(IV) предложены многие органические реагенты, имеющие различные аналитические группы, которые дают с торием окрашенные соединения [1]. В свое время большое практическое значение имели торон, арсеназо I, арсеназо III, кверцетин, марин и другие [2,3]. В связи с этим разработка новых методик для определения этих элементов является актуальной проблемой. Однако известные реагенты, по отношению к торию, редкоземельным элементам – цирконию, урану, титану недостаточно избирательны [4-9]. При изучении аналитических возможностей азореагентов на основе пирогаллола установлено, что они могут оказаться весьма полезными именно в этом плане.

В данной работе спектрофотометрическим методом исследованы взаимодействие тория(IV) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ)- цетилпиридилий хлорида (ЦПС1), цетилпиридилий бромид (ЦПBr), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАBr).

Экспериментальная часть

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lamda 40 (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя 1 см. Кислотность буферных растворов измеряли на иономере рНС-25, настроенным стандартными буферными растворами. Удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре КЭЛ-1М2.

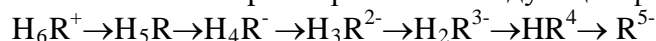
Растворы и реагенты. Реагент синтезирован по методике [10], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



В работе использовали $1 \cdot 10^{-1}$ М этанольный раствор реагента и водно-этанольные растворы (3:7) КПАВ, которые готовили растворением их точных навесок. Торий(IV) готовили из $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ растворением точной навески в дистиллированной воде. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы. Все синтезированные реагенты имеют квалификации не ниже ч.д.а.

Результаты и их обсуждение

Химико-аналитические свойства реагента. Реагент представляет собой пятиосновную кислоту и в зависимости от кислотности среды может находиться в протонированной (H_6R^+), молекулярной (H_5R) и в пяти-анионных (H_4R^- , H_3R^{2-} , H_2R^{3-} , HR^{4-} , R^{5-}) формах. Переход этих форм, в зависимости от рН выражается следующей формулой



Методом потенциометрического титрования определены, константы кислотности реагента [11]. Константы диссоциаций реагента были рассчитаны с использованием математических методов Нойса и Шварценбаха [12]: $pK_1=4.51 \pm 0.07$, $pK_2=6.49 \pm 0.09$, $pK_3=7.38 \pm 0.06$, $pK_4=8.40 \pm 0.05$. Построена диаграмма распределения различных форм реагента в зависимости от рН среды (рис.1).

Установлено, что реагент в среде $pH \leq 0$ находится в протонированной форме (H_6R^+), максимальное поглощение которой наблюдается при $\lambda=486$ нм. В среде при $pH=0-4.5$ реагент находится и в молекулярной, и в ионных H_4R^- формах ($\lambda=405$ нм). Переход молекулярной формы H_5R в ионную H_4R^- характеризуется отщеплением водорода от SO_3H группы реагента и не наблюдается каких-нибудь аналитических эффектов. При

pH 4.5-6.5; 6.5-7.4; 7.4-8.4 и ≥ 8.4 реагент в растворе находится в анионных формах $H_3R^{2-} \rightarrow H_2R^{3-} \rightarrow HR^{4-} \rightarrow R^{5-}$, максимальное поглощение которых наблюдается при 429, 494, 482, 421 нм, соответственно.

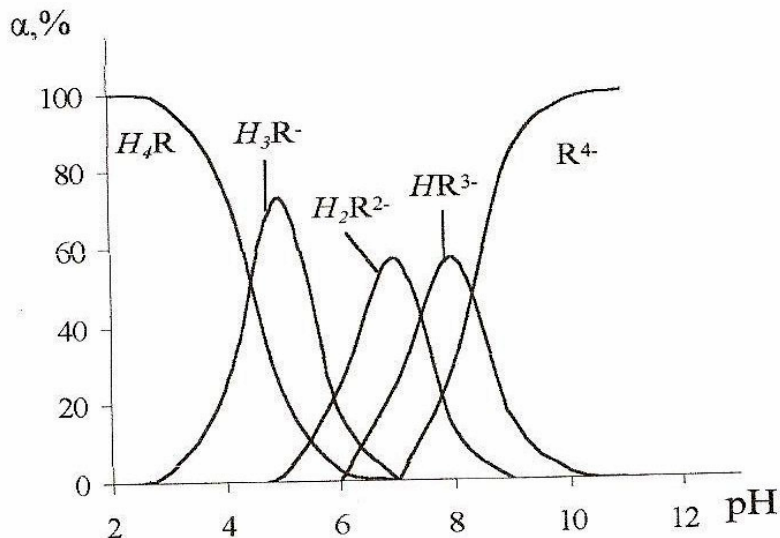
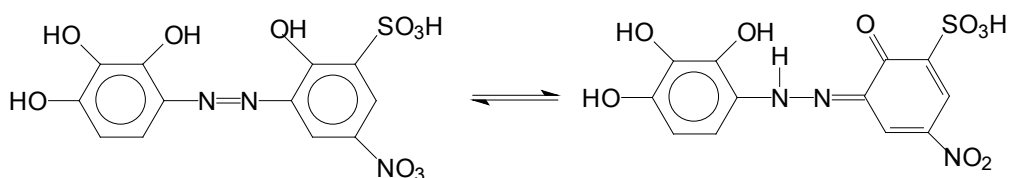


Рис. 1 Диаграмма распределения реагента в растворе

В спектре поглощения реагента наблюдается два максимума. Согласно литературным данным можно отметить, что максимальное поглощение при низкой длине волны характеризует хинонгидрозонную, а максимальное поглощение при высокой длине волны характеризует азо форму [13]. Учитывая это можно предложить возможное таутомерное равновесие:



Комплексообразование тория(IV) с реагентом в присутствии ПАВ. Из литературы известно, что катионные ПАВ - ЦПСI, ЦПBr, ЦТМАBr склонны образовывать с катионами, РЗЭ и индикаторами подобного строения разнолигандные комплексы [14]. При взаимодействии тория(IV) с реагентом образуется окрашенный комплекс с максимальным поглощением при pH 2 ($\lambda=457$ нм), сам реагент поглощает при 405 нм. В присутствии ПАВ образуются разнолигандные комплексы Th(IV)-R-ЦПСI, Th(IV)-R-ЦПBr, Th(IV)-R-ЦТМАBr с максимальным поглощением 473 нм, 478 нм, 481 нм, соответственно (табл.1, рис.2)

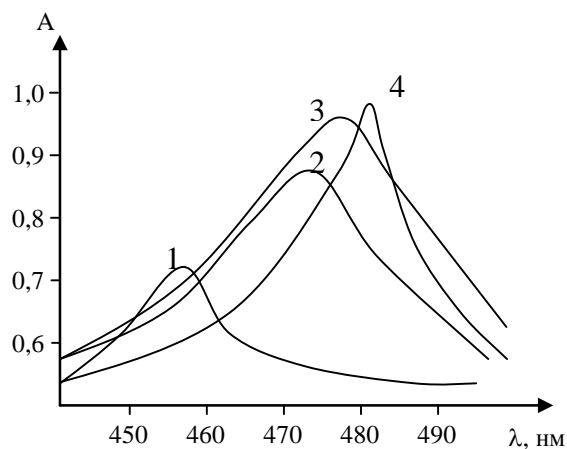


Рис. 2. Спектры поглощения растворов комплексов с торием(IV). 1- Th(IV)R, 2-Th(IV)R-ЦПСи, 3-Th(IV)R-ЦПВr, 4-Th(IV)R-ЦПМАВr. $C_{Th} = 4 \cdot 10^{-5} M$; $C_{H_3R} = 1 \cdot 10^{-4} M$

Изучение зависимости оптической плотности от pH раствора показало, что все комплексы образуются в кислой среде при pH 1. Окраска реагента и комплексов зависит от pH среды, поэтому спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта (R+ПАВ). Установлено, что оптическая плотность бинарного и разнолигандных комплексов максимально при 490 нм (рис.3)

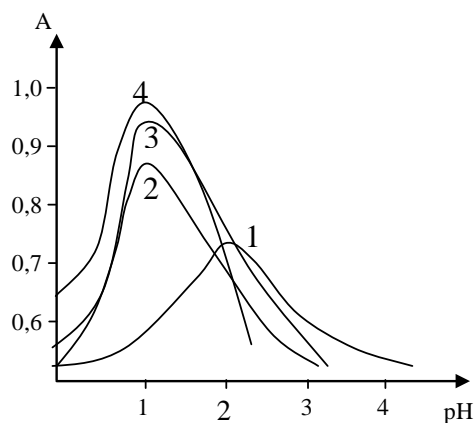


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексов тория(IV) от pH в присутствии и в отсутствие поверхностно-активных веществ при $\lambda_{\text{опт.}}$ на фоне контрольного опыта. 1-Th(IV)R, 2-Th(IV)R-ЦПСи, 3-Th(IV)R-ЦПВr, 4-Th(IV)R-ЦПМАВr

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентраций реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарного

и разнолигандных комплексов. Выход комплекса Th(IV)-R максимален при концентрации 2,37 мкг/мл R, Th(IV)-R-ЦПСI при 2,37 мкг/мл R 7,8 мкг/мл ЦПСI, Th(IV)-R-ЦПBr при 2,37 мкг/мл R и 4,9 мкг/мл ЦПBr, Th(IV)-R-ЦПМАBr при 2,37 мкг/мл R и 4,67 мкг/мл ЦПМАBr.

Бинарный и разнолигандные комплексы тория(IV) образуются сразу после смешивания компонентов. Для определения состава синтезированных комплексов использовали методы относительного выхода Старики-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий (табл.1). Как следует из полученных данных в присутствии КПАВ образуются устойчивые ассоциаты и это в свою очередь влияет на устойчивость хелата. Чем выше устойчивость ассоциатов, тем устойчивее их комплексы. По известной методике [14] были вычислены константы устойчивости комплексов. Результаты выложены в таблице 1.

Для построения градуировочного графика приготовлена серия растворов с содержанием тория(IV). Установлены интервалы концентрации, в которых соблюдается закон Бера (табл.1). Из кривых насыщения определены молярные коэффициенты поглощения комплексов которые тоже приведены в (табл.1). Из табл. 1 видно, что константы устойчивости смешаннолигандных комплексов больше по сравнению с однороднолигандными. Определены коэффициенты уравнения градуировочного графика по методу наименьших квадратов [15]. При комплексообразовании тория(IV) зависимость $A=f(c)$ выражается следующими линейными уравнениями.

$$A=(0,19\pm 0,02)c+(3,42\pm 0,12)10^{-2}$$

Th(IV)-R

$$A=(0,26\pm 0,01)c+(0,76\pm 0,12)10^{-2}$$

Th(IV)R-ЦПСI

$$A=(0,39\pm 0,01)c+(1,69\pm 0,12)10^{-2}$$

Th(IV)R-ЦПBr

$$A=(0,51\pm 0,01)c+(1,40\pm 0,12)10^{-2}$$

Th(IV)R-ЦПМАBr

Как видно, с возрастанием угла наклона (a) линейных уравнений увеличиваются молярные коэффициенты поглощения комплексов.

Таблица 1

Химико-аналитические характеристики комплексов тория(IV) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в присутствии катионно-поверхностно-активных веществ

Комплекс	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	Соотношение компонентов	lg β
Th(IV)-R	2	457	1,8	0.93 - 9.28	1:2	17,82±0,04
Th(IV)R-ЦПСI	1	473	2,2	0.74 - 9.28	1:2:2	21,44±0,06
Th(IV)R-ЦПBr	1	478	2,35	0.93 - 11.14	1:2:2	22,51±0,05
Th(IV)R-ЦПМАBr	1	481	2,4	0.74 - 11.14	1:2:2	23,83±0,04
Th(IV)+арсеназо III [3]	0,78	665	1,27	-	1:3	-

При оптимальных условиях комплексообразования R-КПАВ (КПАВ- ЦПСІ, ЦПВг и ЦТМАВг) титровали раствором тория(IV) кондуктометрическим методом [16] (табл. 2).

Таблица 2

Результаты кондуктометрического титрования раствора R-КПАВ раствором тория(IV) ($\text{m} \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$)

V_{Th} , мл	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
Система										
R	1.78	1.74	1.71	1.69	1.65	1.62	1.61	1.61	1.61	1.61
R-ЦПСІ	1.70	1.68	1.65	1.62	1.58	1.55	1.51	1.51	1.51	1.51
R-ЦПВг	1.61	1.58	1.53	1.50	1.47	1.45	1.42	1.42	1.42	1.42
R-ЦТМАВг	1,65	1.63	1.60	1.58	1.51	1.48	1.46	1.46	1.46	1.46

Результаты показывают, что чем меньше удельная электропроводность, тем больше устойчивость комплексов.

Влияние посторонних ионов на определение Th(IV). Изучение влияния посторонних ионов на определение Th(IV) в виде бинарных и разнолигандных комплексов показало, что в присутствии ПАВ значительно увеличивается избирательность реакции. Установлено, что определению тория(IV) в разнолигандных комплексах не мешают более 4400 U(VI), 6300 PЗЭ(III), 500 Ti(IV) кратных.

Определение тория(IV) в окислах и солях редкоземельных элементов. Соли редкоземельных элементов практически не мешают определению тория(IV) в растворах с помощью R+КПАВ. Методику определения тория(IV) с помощью R+КПАВ мы применили для анализа технических растворов окислов редкоземельных элементов.

Выполнение анализа. 2 г навески образца помещают в стакан емкостью 100 мл и добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты. При нагревании на песчаной бане раствор упаривают до образования влажных солей. Остаток растворяют в 15 мл 0,01 Н азотной кислоты, переводят в колбу емкостью 50 мл и доводят до метки этой же кислотой. Для анализа 5 мл этого раствора переносят в колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора R и 1 мл 10^{-2} М ЦТМАВг, доводят до метки 0,1М раствором HCl (в раствор комплекса устанавливается pH 1). Оптическую плотность раствора измеряют на фоне реагента на КФК-2 ($\lambda=490$ нм, $l=1$ см).

Содержание тория(IV) определяют по градуировочному графику, построенному с использованием эталонных растворов соли тория(IV), некоторые результаты определения тория(IV) проверены методом добавок (табл.3).

Таблица 3

**Результаты определения тория(IV) с помощью R- ЦТМАВr в окислах
редкоземельных элементов (n=5; p=0,95)**

Образец	Содержание тория(IV), мкг	Найдено тория(IV), мкг	Введено тория(IV), мкг	Найдено после добавления тория(IV), мкг	Sr
1	46,4	47,3	0,1	47,4	0,02
2	69,6	70,2	0,1	70,3	0,02
3	92,8	91,8	0,1	91,9	0,008
4	139,2	137,2	0,1	137,3	0,005
5	162,4	158,6	0,1	158,7	0,003

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия тория. М.: АН СССР, 1960, 296 с.
2. Савин С.Б. Арсеназо III. М. Атом издат 1956, 242 с.
3. Немодрук А.А. К механизму цветных реакций арсеназо III и его анионов и катионами металлов. //Журн. аналит. химии. 1964, т.19, № 7, с.790-796
4. Kakkar G.A., Rlssue L Spectrophotometric Determination of Thorium(IV) using 3-Hydroxy-2-(2'-thienyl)-4H-chromen-4-one.// Journal of Chemistry 2002, No9, v.41A, p.1874-1876
5. Ramewara Rao M., Chandrasekhar K.B. and Devanna N. /Determination of thorium(II) in Presence of Micellar Medium by Derivative Spectrophotometric Technique. // International Journal of Pure & Applied chemistry 2008, No3, p.97-103
6. Anasuya Devi V.S., Krishna R. /2-Hydroxy-1-naphthaldehyde-P-hydroxybenzoic-hydrazone: A New Chromogenic Reagent for the Determination of Thorium(IV) and Uranium(VI).// Journal of Chemistry 2013, v. 2013, p.10
7. Sabah S., Ali D., Ali H., Abdolhossein P., Tahereh K. and Nadie B./ Floation-Spectrophotometric Determination of Thorium, using Complex Formation with Erichrome Cyamine R. J. Analytical chemistry insights 2011, v.6, p.498-503
8. Khan M. H., Ali A., and Khan N. N. Spectrophotometric Determination of Thorium with Disodium Salt of Arsenazo-III in Perchloric Acid // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, v.250, No2, p. 353–357
9. Kuroda R., Kurosaki M., Hayashibe Y. and Ishimaru S. Simultaneous Determination of Uranium and Thorium with Arsenazo III by Second-Derivative Spectrophotometry, // Talanta, 1990, v. 37, No 6, p. 619–624
10. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов – азосоединения на основе пирогаллола. // Дисс. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1984. 295 с.
11. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
12. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 2001, 267 с.
13. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. Под ред. Спицына В.И. М.: Наука, 1982, 264 с.
14. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991, 251 с.
15. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Хим. лит., 1963, 638 с.
16. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: химия, 1976, 304 с.

TORIUMUN(IV) NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİNİN OKSİD NÜMUNƏLƏRİNDƏ TƏYİNİ

R.Ə.ƏLİYEVƏ, Z.M.ƏLİYEVƏ, F.S. ƏLİYEVƏ, V.İ.MƏRDANOVA, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Toriumun(IV) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitro azobenzol reagenti ilə kation səthi aktiv maddələr-setil piridin xlorid, setil piridin bromid və setiltrimetilammonium bromid iştirakında kompleksmələ gətirməsi tədqiq edilmişdir: Kompleksmələgəlmənin optimal şəraiti öyrənilmişdir. Komplekslərin tərkibi təyin edilmişdir. Toriumun(IV) Ber qanununa tabeçilik intervalı öyrənilmişdir.

Torium(IV) nadir torpaq elementlərinin oksid nümunələrində təyin edilmişdir.

Açar sözlər: Spektrofotometriya, 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitro azobenzol, torium(IV), kation səthi aktiv maddə.

THE DETERMINATION OF THORIUM(IV) IN THE OXIDES OF RARE EARTH ELEMENTS

R.A.ALIYEVA, Z.M.ALIYEVA, F.S.ALIYEVA, V.I.MARDANOVA, F.M.CHIRAGOV

SUMMARY

Photometric determination of thorium(IV) ion with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-azobenzole has been investigated in the presence and absence of cetylpyridinium chloride, cetylpyridinium bromide, cetyltrimethylammonium bromide. The optimal conditions of complexformation are found. Molar absorptivities and stability constants of the complexes have been determined. The determined concentration interval obeys to Beer's law. The photometric determination of thorium (IV) is carried out in the oxides of rare earth elements.

Key words Photometric study, thorium (IV), 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-azobenzole, kation surface aktiv substances

Поступила в редакцию 13.02.2015 г.

Подписано к печати: 21.04.2015 г.