Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 56–59.

Разработка методики фотометрического определения титана(IV) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидином

Р. А. Алиева, Р. З. Назарова, Ф. М. Чырагов

Бакинский государственный университет, химический факультет
ул. З.Халилова, 23, Az1148 Баку, Азербайджан; e-mail: nazarova-roya@rambler.ru

Поступила: 28 декабря 2007 / Принята к опубликованию: 11 июня 2009

На основе пирогаллола нами был синтезирован высоко чувствительный реагент – бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидин (H_6R), который был использован для фотометрического определении титана(IV). Изучено комплексообразование титана(IV) с H_6R. Было установлено, что при pH 5 образуется интенсивно окрашенный бинарный комплекс (λ_{max}=396нм). Также было изучено влияние третьего компонента – цетилтриметиламмонийбромида на комплексообразование. Установлено, что максимальный выход смешаннолигандного комплекса наблюдается при pH 2, λ=372нм. Вычислены константы устойчивости комплексов, их состав и определены интервалы концентраций подчинения закону Бера. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработанная методика была использована в фотометрическом определении титана(IV) в стандартной образце СП-1.

Alieva R.A., Nazarova R.Z., Chyragov F.M. Working up method photometric determination of the titanium(IV) with bis-(2,3,4-trihydroxyphenilazo)-benzidine *– On a basis of pyrogallol we had been synthesized highly sensitive reagent -bis-(2,3,4-trihydroxyphenylazo)-benzidine (H_6R) and the given reagent has been used in photometric determination of the titanium(IV). The complexformation of titanium(IV) with H_6R is studied. It has been established that at pH 5, λ_{max}=396 nm is formed intensively colored binary complex. Also has been studied the influence of the third component-cetyltrimethylammonium bromide on complexformation. It is established that the maximum exit of different liqand complex is observed at pH 2, λ=372 nm. Constants of stability of complexes, parities of reacting components in complex and intervals obeying Beer s law are calculated. The influence of foreign ions and masking substances on complexformation is studied. The working up method has been used in photometric determination of the titanium (IV) in standard sample СП-1.*

Ключевые слова: *фотометрическое определение титана(IV), бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидин, стандартной образец СП-1*
Keywords: *photometric determination of the titanium(IV), bis-(2,3,4-trihydroxyphenylazo)-benzidine, the standard sample СП-1*

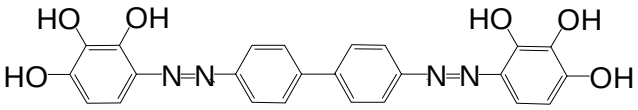
Определение титана(IV) в различных стандартных и природных объектах до сих пор представляет собой аналитический интерес [1–4]. Для определения микрограммовых количеств титана наиболее перспективным считается фотометрический метод [1–3]. В литературе имеется информация о многочисленных органических реагентах с различными функциональными группами. Но имея в виду, что титан(IV) относится к ряду металлов, которые имеют склонность к образованию более прочных связей с кислородом и образуют очень прочные хелатные комплексы можно предсказать, что азопроизводный пирогаллола – бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидин-R может быть предложен как перспективный фотометрический реагент в определении титана(IV). Также в аналитической практике известно, что за счет улучшения аналитических параметров реакции, смешаннолигандные комплексы нашли широкое применение в фотометрическом определении элементов [2, 3].

Цель данной работы – разработка методики фотометрического определения титана(IV) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидином, выбор оптимальных условий комплексообразования в присутствии и в отсутствие поверхноактивного вещества – цетилтриметиламмонийбромида **(**ЦТМАВr**)**.

Материалы и методики исследований

Реагенты. Реагент H_6R синтезирован по известной методике [5], его состав и строение установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [6].

© Р.А. Алиева, Р.З. Назарова, Ф.М. Чырагов



ИК- спектры ($см^{-1}$) 1440 (-N=N-), 3600-4000 (Ar-OH)

Полученный реагент хорошо растворим в этаноле. В работе использовали $1\cdot10^{-3}$ М этанольный раствор H_6R и ЦТМАВr, а также $1\cdot10^{-4}$ М раствор титана(IV), который готовили из металлического титана по методике [5]. Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1–2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3–11). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч. д. а.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре "Lambda 40" (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя l=1см. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом.

Методика. Для анализа использовали стандартный образец СП-1 (курский чернозем). Содержание титана(IV) в образце определяли фотометрическим методом и результаты проверяли методом добавок (табл. 2).

Из образца отбирали 1 гр, помещали в графитовую чашку и обрабатывали 15 мл HF, затем добавляли 5 мл H_2SO_4 и 5 мл HCl, нагревали до полной отгонки SO_3. После этого смесь фильтровали, затем переносили в мерные колбы емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. При определении титана(IV) фотометрическим методом аликвотную часть полученного раствора помещали в колбу емкостью 25 мл, добавляли 2,5 мл $1\cdot10^{-3}$ М раствора H_6R, 1 мл $1\cdot10^{-3}$ М раствора ЦТМАВr и разбавляли до метки буферным раствором с pH 2. Оптическую плотность растворов измеряли при 490 нм в кювете с l=1см см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта.

Результаты исследований и их обсуждение

Константы диссоциации. Ранее было установлено, что реагент H_6R представляет собой шестиосновную слабую кислоту [6] и в зависимости от pH среды может быть в молекулярной и анионных формах (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что в сильно кислой среде (до pH 3) реагент существует только в молекулярной форме H_6R (pK_1=4,36), а затем медленно диссоциирует (pK_2=4,93, pK_3=6,44, pK_4=7,17, pK_5=9,65, pK_6=10,69)

Спектры поглощения. Для изучения влияния ЦТМАВr на комплексообразование Ti(IV)R при pH 2 и

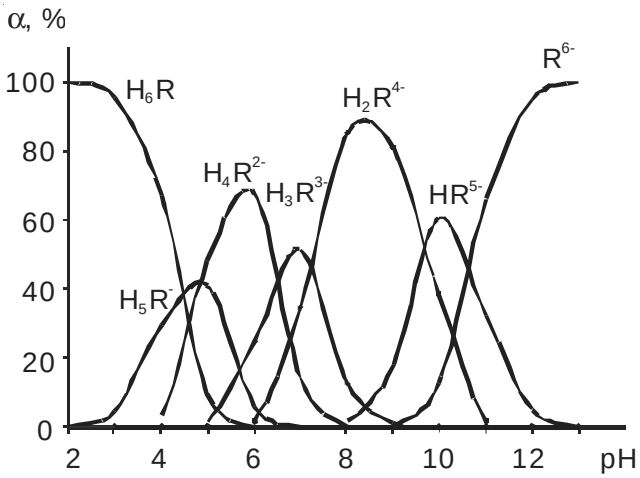


Рис. 1. Диаграмма распределения форм реагента H_6R от pH среды.

5 измеряли спектры поглащения R, Ti(IV)R, Ti(IV)R-ЦТМАВr, R- ЦТМАВr.

Из рис. 2 видно что, максимум поглощения реагента наблюдается при 375 нм, а также однороднои смешаннолигандные комплексы титана(IV) имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются батохромно по отношению к максимуму поглощения реагента. С другой стороны, при введении третьего компонента в бинарную систему в спектрах поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг (372 нм). Для изучения равновесия при образовании смешаннолигандного комплекса при pH 2 измеряли спектры поглощения R-ЦТМАВr. Установлено, что максимум поглощения для R-ЦТМАВr наблюдается при 369 нм. Это доказывает, что в системе Ti(IV)R-ЦТМАВr реализуется лиганд-лигандное взаимодействие.

Влияние pH. Изучение зависимости комплексообразования от pH (1–8) показало, что выход бинарного комплекса Ti(IV)R максимален при pH 5. В присутствии ЦТМАВr комплексообразование сдвигается

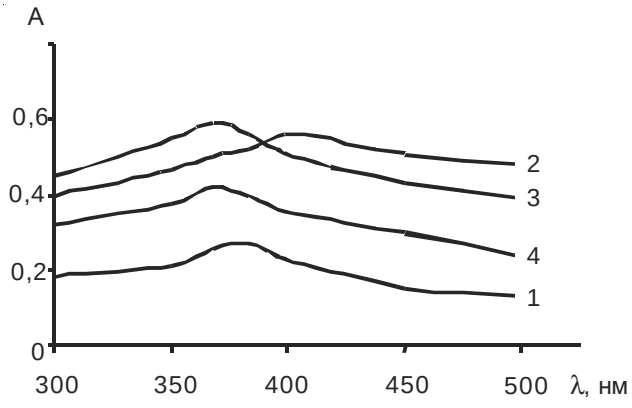


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов титана(IV). $c_{Ti}=10^{-4}$ М, $c_R=10^{-3}$ М, $c_{цтмав}=10^{-3}$ М, $pH=pH_{опт}$.
1 – R; 2 – Ti(IV)R; 3 – Ti(IV)R-ЦТМАВr; 4 – R-ЦТМАВr.

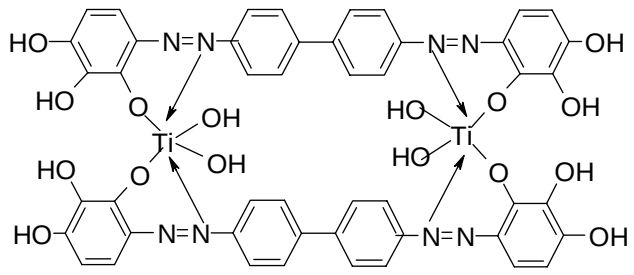
Табл. 1. Основные фотометрические характеристики комплексов титана(IV)

Реагент	pH	$\lambda_{мах}$, нм	Me:R	$\varepsilon_{мах}\times10^{-4}$	Интервал подчин. закону Бера,мкг/мл	$lg\beta_1$
R	5	396	2 : 2	2,0±0,02	0,096–0,96	5,01±0,03
R + ЦТМАBr	2	372	2 : 2 : 4	5,5± 0,01	0,019–0,384	9,88±0,04
Морин [2]	3,3–3,6	415–430	1 : 3	2,75	0,04–1,4	–
ПК + ДФГ [8]	–	670	–	2,65	0,25–2,5	–

в кислую среду и образуется интенсивно окрашенный трехкомпонентное соединение Ti(IV)R-ЦТМАBr, который имеет максимум выхода при pH 2.

Влияние концентрации реагента и третьих компонентов. Для выбора оптимальных условий комплексообразования изучено влияние концентраций реагирующих веществ. Выход комплекса Ti(IV)R максимален при концентрации $1{,}2\cdot10^{-4}$ M R, Ti(IV)R-ЦТМАBr при $0{,}8\cdot10^{-4}$M R, $0{,}4\cdot10^{-4}$M ЦТМАBr и при оптимальных pH.

Стехиометрия и константы устойчивости комплексов. Однородно- и смешанолигандный комплексы титана образуются сразу после смешивания компонентов. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методом относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия, изомолярных серий и равно 2:2, 2:2:4 [7]. Учитывая константы диссоциации (рис. 1) и спектральные характеристики реагента, а также соотношения компонентов в комплексе, можно написать схему комплексообразования бинарного комплекса:



С учетом молярного соотношения компонентов в составе комплексов вычислены ступенчатые и общие константы устойчивости комплексов [7] (табл. 1).

Градуировочный график. Приготовлена серия растворов с содержанием 0,096–0,96 мкг/мл (однородно), 0,019–0,384 мкг/мл (смешанолигандные) Ti(IV) и измерено их светопоглощение при $\lambda_{опт}$=490 нм относительно раствора контрольного опыта. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера и молярные коэффициенты поглощения комплексов из кривых насыщения [7] (табл. 1). При комплексообразовании титана(IV) с R в присутствии и отсутствие третьего компонента зависимость $A=f(c)$ выражается следующими линейными уравнениями: A=0,35c-0,5 для Ti(IV)R, A=1,01c+0,52 для Ti(IV)R-ЦТМАBr. Из табл. 1 видно, что, используя предложенный нами смешаннолигандный комплекс, можно определить очень малые микрограммовые количества титана.

Влияние посторонних ионов. Учитывая образование смешаннолигандного комплекса в кислой среде, можно предсказать, что комплексообразование будет селективным. Так как прямому определению 0,202 мкг/мл титана в виде смешаннолигандного комплекса с погрешностью ±5% не мешают 3000-кратных количеств щелочных и щелочноземелных металлов, а также 2000-кратные – Ni(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), 200 кратные – Al(III), Co(II), Pb(IV), V(V), 50 кратные – Fe(III), 10–15 кратные – Bi(III), Cu(II), W(VI) и 1–5 кратные Zr(IV) и Mo(VI). Сравнение с литературными данными [2, 3, 9] дает возможность утверждать, что предложенная методика является более избирательной.

Анализ объекта. Методика была проверена на примере определения титана(IV) в стандартном образце СП-1 (курский чернозем). Результаты приведены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты определения титана(IV) в стандартном образце(%). (n=3;P=0,95)

Стандартный образец	Содержание титана по паспорту, %	Найдено титана, %
СП-1	0,45	0,47±0,01

В составе образца содержится (%): SiO_2 – 69,53; TiO_2 – 0,75; Al_2O_3 – 10,37; Fe_2O_3 – 3,81; MnO – 0,077; MgO – 1,02; CaO – 1,63 и др.

Литература

1. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И.* Эксиракционно-фотометрическое определение титана в сплавах с использованием водной расслаивающейся системы вода-нафтолин-2-сулфокислота-диантипирилметан // Завод. лаб. Диагн. матер. – 1998. – 64, № 8. – С. 6–8.
2. *Перруза Н., Ализаде К.* Спектрофотометрическое исследо-

вание комплекса титана(IV) с морином в мицеллярной среде // Журн. аналит. химии. – 1998. – 53, № 6. – С. 592–594.

3. *Гамбаров Д.Г., Ибадов И.Г.* Селективное спектрофотометрическое определении титана(IV) в морской воде с 2,3,4-триокси-4′-сульфоазобензолои и хлоридом цетилпиридиния // Тез. докл. III Всерос. Конф. «Экоаналитика-98» с международным участием. – Краснодар. – 1998. – с. 91.
4. *Deng Gui-Chun, Wang Yong-Chun, Zang Shu-Liang, Dou Yan-Mei*. A highly sensitive colour reaction of titanium and its analytical application // Pat. 5-th . Asian Conf. Anal. Sci. (ASIANALYSIS V). – Xoamen, 1999-20. Suppl. p. 383.
5. *Гамбаров Д.Г.* Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола // Дисс. ... док. хим. наук. – М., 1984. – 295 с.
6. *Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Валиев В.Н., Чырагов Ф.М.* Исследования взаимодействия в системе молибден-бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидин-катионные поверхностно активные вещества // Завод. лабор. Диагностика матер. – 2007. – 73, № 8. – С. 20–23.
7. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
8. *Сувед Клуд, Татаев О.А.* Экстракционно-фотометрическое определение Ti(IV) с пирогалллоловым красным // Тез. докл. Всесоюз. конф. мол. ученых по экстракции. – 1990. – С. 55–56.
9. *Гамбаров Д.Г., Чырагов Ф.М., Нагиев Х.Д., Ибадов И.Г., Абдуллаев Р.А.* Фотометрическое определение титана(IV) с помощью 2,3,4-триокси-4′-сулфоазонафтола // Тез. докл. 7 Всерос. конф. “Орг. реагенты в аналит. химии”. – Саратов. – 1999. – С. 139.