

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ САЛИЦИЛФЛУОРОНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ(III) В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

^а Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

^б ГВЗУ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

В данной работе изучено спектрофотометрическим методом взаимодействие ионов скандия(III) с салицилфлуороном в присутствии катионактивных поверхностно-активных веществ, неионогенных оксиэтилированных спиртов, их анионактивных производных. Установлена оптимальная область кислотности от pH=2,5 до pH – 7,0 и состав образующихся комплексов Sc–R в присутствии поверхностно-активных веществ. Полученные результаты показывают, что соотношение Sc:R – 1:2 в присутствии ПАВ отличается от соотношения Sc:R – 1:1, полученного при стабилизации комплекса желатином. В присутствии ПАВ раствор остается стабильным в течение 20 и более часов. Рассчитаны константы нестойкости. Показано, что K_n мало зависит от длины алкильного радикала поверхностно-активного вещества, однако уменьшение степени оксиэтилирования существенно повышает молярный коэффициент экстинкции. Определены пределы концентраций подчиняемости закону Бера ($1,4 \cdot 10^{-7}$ – $17,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и молярные коэффициенты светопоглощения салицилфлуоронатов скандия. Использование поверхностно-активных веществ привело к увеличению молярного коэффициента экстинкции в 3,5–4,0 раза, что улучшает аналитические возможности их применения.

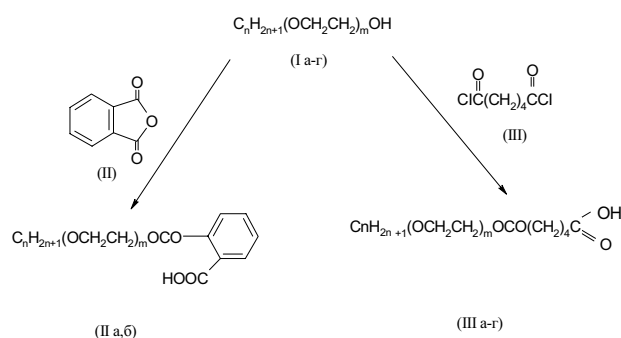
Ключевые слова: скандий, салицилфлуорон, поверхностно-активные вещества, спектрофотометрия.

Введение

Для фотометрического определения скандия эффективными аналитическими реагентами являются триоксифлуороны (ТОФ) [1,2]. Наиболее чувствительные реакции наблюдаются при взаимодействии скандия с пропил- и салицилфлуороном (СФ). Спектральные свойства комплексов, образующихся в ходе реакции, зависят от реакционной способности органических реагентов, их окраски, растворимости, протолитических и комплексообразующих свойств. В данной работе изучались составы комплексов, образующихся при взаимодействии скандия с салицилфлуороном, в зависимости от комбинации сопутствующих ПАВ. Определены аналитические характеристики (чувствительность и избирательность реакций), а так же апробировались различные методики аналитического определения скандия. Образующиеся триоксифлуоронаты скандия малорастворимы в воде и для стабилизации их разбавленных растворов обычно вводят защитный коллоид – желатину, в реакционную среду требуется добавление этанола. Триоксифлуороны реагируют с ионами скандия при pH 1–8, оптимальное значение pH лежит в интервале от 5 до 7. Для улучшения оптических характе-

© Н.М. Великонская, В.В. Величко, Е.А. Ломинога, 2016

ристик и стабилизации образующихся комплексов в данной работе использовали катионактивное поверхностно-активное вещество (ПАВ) – цетилпиридиний хлористый (ЦПХ), неионогенные оксиэтилированные спирты (I а–г) промышленного производства, а также их анионактивные производные (II а–г, III а–в):



Продукты II а, б:

- а) n=12–14, m=5 (Lutensol TO-5);
- б) n=10–12, m=10 (Синтанол АЛМ-10);

Продукты III а–г:

- а) n=12–14, m=5 (Lutensol TO-5);
- б) n=16–18, m=20 (Препарат ОС-20);
- в) n=12–14, m=10 (Синтанол ДС-10);
- г) n=10–12, m=10 (Синтанол АЛМ-10).

соединения II а, б и III а–г синтезированные нами по реакции с фталевым ангидридом (II) и дихлорангидридом адипиновой кислоты (III) по методике описанной ранее [3].

Строение синтезированных продуктов (II а, б; III а–г) подтверждено данными ИК-спектров (наличие поглощения карбонильной группы $1680\text{--}1700\text{ см}^{-1}$). В ПМР спектрах соединений (II а, б; III а–г) имеются характерные мультиплеты протонов алкильных групп в области 1–2 м.д. и протонов оксиэтильной цепи около 3,5–4,0 м.д., кроме того, в ПМР спектрах соединений (II а, б) присутствует мультиплет с 1,2-дизамещённого фенила в слабом поле (7–8 м.д.). Чистота синтезированных соединений составляла 90–97%, что подтверждено данными ПМР спектров и определением их кислотного числа.

Всего было испытано 4 известных заводских ПАВ (ТО-5, АЛМ-10, ОС-20, ДС-10) и ряд вновь синтезированных, названных соответственно II а, б и III а–г, на основе примененных заводских ПАВ.

Синтезированные и заводские ПАВ хорошо растворимы в воде, устойчивы во времени, применялись в виде 0,05% растворов.

Цель представленной работы – изучить влияние различных ПАВ на систему ион Sc(III)–ТОФ и установить аналитические свойства образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Растворы фенилфлуорона (ФФ) и салицилфлуорона (СФ) готовили растворением препаратов, синтезированных по методике [1]. Чистоту препарата контролировали хроматографически, а концентрации приготовленных растворов устанавливали фотометрически, исходя из молярного коэффициента абсорбции протонированной формы для ФФ [1] λ – 462–465 нм и $\text{pH} \leq 1,2$; для СФ [1] λ – 462 и λ – 492 нм, pH – 4,3–4,8.

Растворы, содержащие 0,05% ПАВ, готовили растворением точной навески в 0,5 мл 6 н. раствора HCl и доведением до заданного объема дистиллированной водой.

Исходный раствор скандия (III) готовили из окиси скандия нагреванием с 5 мл 6 н. раствора HNO_3 0,1534 г Sc_2O_3 (о.с.ч.) до растворения навески. Затем раствор довели до метки водой в мерной колбе 100 мл. 1 мл приготовленного раствора содержит 1 мг Sc^{3+} [4]. Рабочие растворы готовили разбавлением рассчитанной аликвоты исходного раствора водой до необходимого объема.

Необходимые значения pH раствора создавали введением HCl, NaOH и ацетатных буферных растворов. Потенциометрические измерения выполнены с применением стеклянного

электрода ЭСЛ-43-07 на рН-метре И-130, спектрофотометрические – на спектрофотометре СФ-26, фотоколориметрические – на ФЭК – 56.

Результаты и их обсуждения

Ранее [5] было показано, что константа ионизации ФФ не изменяется в присутствии ПАВ в кислой среде. Для определения влияния ПАВ на ионизацию СФ методом изобестической точки проверили спектральные характеристики реактива в присутствии всех примененных ПАВ при $\text{pH} \leq 1,1$; pH – 4,3–4,8 и pH – 8,0–8,6. Спектры поглощения салицилфлуорона при этих значениях pH полностью совпадают в аналогичными в отсутствии ПАВ [5], что подтверждает неизменность констант ионизации СФ в условиях проводимого эксперимента.

Влияние кислотности на комплексообразование в системах Sc–ТОФ и Sc–ТОФ–ПАВ

Салицилфлуорон и фенилфлуорон в слабокислой и нейтральной среде (pH 2,5–7,0) в присутствии испытанных в данной работе ПАВ образуют с ионами скандия соединения красного цвета. Растворы содержали $3,56 \cdot 10^{-5}$ М триоксифлуорона и $1,76 \cdot 10^{-6}$ М скандия. Растворы для исследования готовили в колбе объемом 50 мл. К 2–5 мл 2 н. ацетатного буферного раствора добавляли 5 мл 0,05% раствора ПАВ, 2 мл $8,9 \cdot 10^{-4}$ М раствора ТОФ. Измерение абсорбции проводили на спектрофотометре СФ-26 в кювете 10 мм относительно воды или всех составляющих компонентов, кроме скандия. На рис. 1, 2 приведены спектры поглощения исследованных растворов в области $\text{pH}=5,6$, при которой наблюдается максимальная окраска комплекса в присутствии желатина. Следует отметить, что при использовании в качестве стабилизаторов ПАВ, область определения расширяется от pH 3,7 до 6,5. При pH выше 6,5 оптическая плотность раствора реактива резко увеличивается.

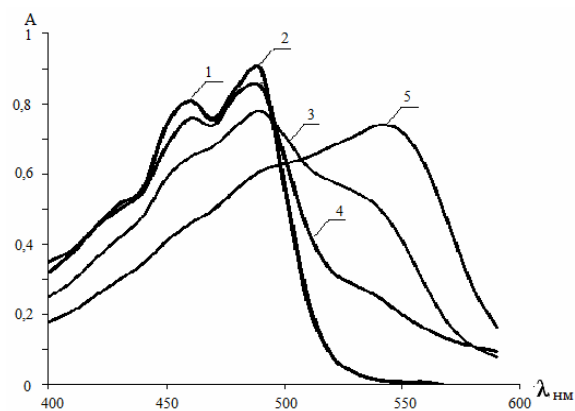


Рис. 1. Спектры поглощения систем Sc–ПАВ–R. Общий объем раствора 50 мл; $\text{pH}=5,57$; СФ – 2 мл 0,03% р-р. ПАВ: IIа – 5 мл 0,05%; ЦПБ – 3 мл. 1 – R; 2 – ПАВ: IIа – R; 3 – ПАВ: IIа – R–Sc; 4 – ПАВ: IIа+ЦПБ–R; 5 – ПАВ: IIа+ЦПБ–R–Sc

Кривые светопоглощения растворов реактива и комплекса Sc–СФ (ФФ из-за нестойкости раствора комплекса не рассматривался) в присутствии различных ПАВ, измеренные на СФ, представлены на рис. 2.

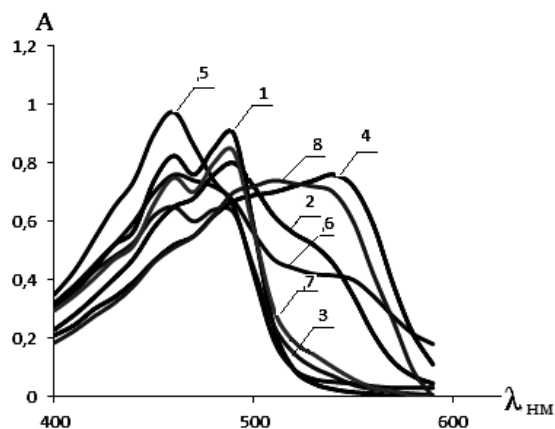


Рис. 2. Спектры поглощения систем Sc–ПАВ–R. Общий объем раствора 50 мл; рН=5,57; СФ – 2 мл 0,03% р-р. ПАВ – 5 мл 0,05%; ЦПБ – 3 мл: 1 – ПАВ: Пб – R; 2 – ПАВ: Пб – R–Sc; 3 – ПАВ: Пб+ЦПБ–R; 4 – ПАВ: Пб+ЦПБ–R–Sc; 5 – ПАВ: ПIIа – R; 6 – R–ПАВ: ПIIа – Sc; 7 – ЦПБ–R; 8 – ЦПБ–R–Sc

Состав комплекса

Для определения соотношения салицилфлуорона к скандию в комплексе по методу молярных отношений концентрации, анализируемых растворов по скандию, взяты в интервале от $4 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ и от $3,56 \cdot 10^{-5}$ до $0,4 \cdot 10^{-5}$ М по салицилфлуорону в присутствии ПАВ или желатина. Измерение абсорбции проводили в кювете 10 мм по раствору сравнения, содержащему все компоненты (кроме скандия). Повторные измерения через 20 мин, 1, 3, 5 и 24 ч дали те же результаты для растворов, содержащих ПАВ. В растворах с желатином через 5 ч образовывались осадки. Результаты измерений приведены на рис. 3.

Результаты опытов по двум оптическим методам указывают на образование в изучаемых условиях в присутствии ПАВ лишь одного комплекса с соотношением скандий: реактив – 1:2. Если вместо ПАВ применялся желатин, то состав Sc:R – 1:1, что согласуется с ранее опубликованными данными [6].

Константа нестойкости

Для расчета кажущейся константы нестойкости применили способ, использованный в работе [6].

Для реакции

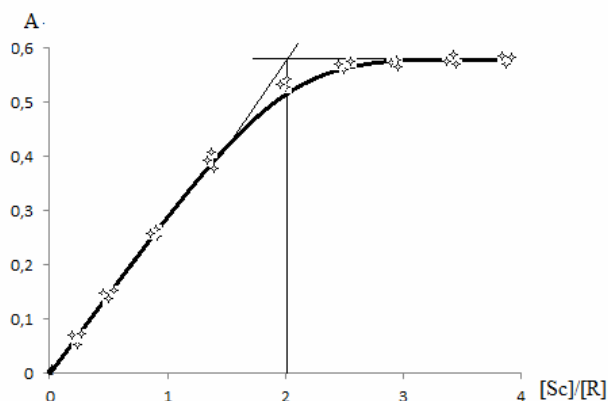
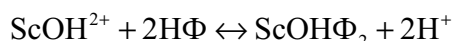


Рис. 3. Определение соотношения Sc:R комплекса, образующегося в присутствии ПАВ

константу нестойкости рассчитывали по уравнениям

$$K_H^1 = \frac{(C_{Sc} - x)(C_R - 2x)^2}{x}, \quad (1)$$

$$x = \frac{A_c}{A_{max}}, \quad (2)$$

где x – равновесная концентрация комплекса в растворе; C_{Sc} и C_R – общая концентрация в растворе Sc и реактива соответственно; A – абсорбция раствора при стехиометрическом соотношении скандия и триоксифлуорона; A_{max} – то же при избытке реактива.

Результаты исследований представлены в таблице.

Характеристики комплексов салицилфлуорона со скандием в присутствии различных ПАВ

№ п/п	ПАВ	λ_{max} , нм	ϵ	Подчиняемость закону Бера $\cdot 10^7$, моль/л	K_H
1	ТО-5	530	65910	1,46–11,64	$4,2 \cdot 10^{-12}$
2	АЛМ-10	530	62500	1,60–13,40	$6,1 \cdot 10^{-12}$
3	ОС-20	530	56820	1,70–14,20	$1,56 \cdot 10^{-11}$
4	ДС-10	540	51700	1,80–15,10	$7,7 \cdot 10^{-11}$
5	ЦПБ	540	70000	1,43–11,47	$1,2 \cdot 10^{-12}$
6	ПАВ-IIа	550	63650	1,50–13,30	$5,64 \cdot 10^{-12}$
7	ПАВ-IIб	530	47730	2,10–17,10	$9,6 \cdot 10^{-11}$
8	ПАВ-IIа	540	57954	1,68–14,50	$1,2 \cdot 10^{-11}$
9	ПАВ-IIб	530	59090	1,50–12,70	$1,05 \cdot 10^{-11}$
10	ПАВ-IIв	530	60230	1,62–13,50	$8,62 \cdot 10^{-12}$
11	ПАВ-IIг	540	52270	1,85–14,80	$5,46 \cdot 10^{-11}$

Для системы Sc:СФ в присутствии желатина $\epsilon \approx 27000$, а $K_H = 7,1 \cdot 10^{-8}$.

Выводы

Определены молярные коэффициенты светопоглощения для λ_{max} в изученных комбинациях Sc–R–ПАВ.

Установлены области концентраций скандия в растворе, подчиняющиеся оптическому закону. Для выяснения области подчинения закону Бера растворов скандия с салицилфлуороном в присутствии различных ПАВ измерена оптическая плотность растворов скандия с концентрацией от $4 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ М. В качестве растворов сравнения использовались растворы такого же соотношения компонентов, но без скандия.

Установлено, что высокое значение константы нестойкости указывает на большую устойчивость комплексов скандия с салицилфлуороном в присутствии ПАВ, чем в присутствии желатина. Показано, что K_n мало зависит от длины алкильного радикала, однако уменьшение степени оксиэтилирования существенно повышает молярный коэффициент экстинкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
2. Бирюк Е.А., Назаренко В.А. Применение производных триоксифлуорона в фотометрическом анализе определения скандия // Журн. аналит. химии. – 1959. – Т.14. – № 3. – С.298-302.
3. Ломинога Е.А., Бурмистров К.С., Гевод В.С. Синтез и свойства продукта ацилирования синтанола АЛМ-10 фталевым ангидридом // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – Т.3 (96). – С.52-55.
4. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
5. Великонская Н.М., Величко В.В., Камкина Л.В. Изучение и аналитическое применение реакций взаимодействия германия с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 3. – С.122-124.
6. Назаренко В.А., Флянтькова Г.В., Шитарева Г.Г. Константы ионизации салицилфлуорона для ионной силы от 0,1 до 1 // Журн. аналит. химии. – 1968. – Т.13. – С.233-234.

Поступила в редакцию 12.02.2016

ANALYTICAL APPLICATION OF SALICYL FLUORONE FOR SCANDIUM(III) DETERMINATION IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

N.M. Velikonskaya ^a, V.V. Velichko ^a, E.A. Lominoga ^b

^a National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

In this paper the interaction of scandium(III) ions with salicyl fluorone in the presence of cationic surfactants, nonionic ethoxylated alcohols and their anionic derivatives was studied by spectrophotometric method. It was stated that the optimum pH region is from 2.5 to 7.0. The composition of the complexes Sc–R formed in the presence of surfactants was determined. The results showed that the ratio of Sc:R–1:2 in the presence of the surfactants differed from that Sc:R–1:1 which was established in case of the stabilization of the complex with gelatin. In the presence of the surfactant the solution was stable for 20 hours or more. The instability constants have been calculated. It was shown that the instability constants weakly depend on the length of the alkyl radical of surfactant; however, decreasing the degree of ethoxylation results in a substantial increase in the molar extinction coefficient. We determined the concentrations region where Beer's law holds valid ($1.4 \cdot 10^{-7}$ – $17.1 \cdot 10^{-7}$ mol/L) and the molar ratios of light absorption of scandium salicyl fluoronats. The use of surfactants resulted in an increase in molar extinction coefficient of 3.5–4.0 times, thus improving analytical possibilities of their application.

Keywords: scandium; salicyl fluorone; surfactants, spectrophotometry; molar extinction coefficient.

REFERENCES

1. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Trioksi fluorony [Trihydroxyfluorones]. Nauka, Moscow, 1973. 182 p. (in Russian).
2. Birjuk E.A., Nazarenko V.A. Primenenie proizvodnykh trioksi fluorona v fotometricheskom analize opredeleniya skandiya [The use of derivatives trihydroxyfluorones in photometric analysis of the definition of scandium]. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1959, vol. 14, no. 3, pp. 298-302. (in Russian).
3. Lominoga E.A., Burmistrov K.S., Gevod V.S. Sintez i svoistva produkta atsilirovaniya sintanola ALM-10 ftalevym angidridom [Synthesis and properties of the product acylation Synthanol ALM-10 phthalic anhydride]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2014, vol. 3, pp. 52-55. (in Russian).
4. Korostelev P.P., Reaktivy i rastvory v metallurgicheskoi analize [Reagents and solutions in metallurgical analysis]. Metallurgiya, Moscow, 1977. 400 p. (in Russian).
5. Velikonskaya N.M., Velichko V.V., Kamkina L.V. Izuchenie i analiticheskoe primenenie reaktsii vzaimodeistviya germaniya s fenilfluoronom v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Studies and analytical application of the reactions of germanium with phenylfluorone in the presence of surfactants]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2009, vol. 3, pp. 122-124. (in Russian).
6. Nazarenko V.A., Fl'antikova G.V., Shitareva G.G. Konstanty ionizatsii salitsilfluorona dl'ya ionnoi sily ot 0.1 do 1 [Ionization constants of salicyl fluorone for ionic strength of 0.1 to 1]. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1968, vol. 13, pp. 233-234. (in Russian).