

УДК 543.48, 546.681

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов^{2,3}¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Институт технической химии, Пермь, Россия³ Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II), АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ С ХРОМАЗУРОЛОМ S В ПРИСУТСТВИИ КАТАМИНА АБ

Изучено комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом S в присутствии катионогенного ПАВ – катамина АБ. Установлено, что присутствие в растворе катамина АБ увеличивает оптическую плотность растворов комплексов и контрастность фотометрической реакции. При этом наблюдается bathochromic сдвиг максимума светопоглощения комплексов.

Ключевые слова: комплексообразование; хромазуол S; медь (II); алюминий; цирконий; катамин АБ

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov^{2,3}¹ Perm State University, Perm, Russia² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia³ Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia

COMPLEXING OF COPPER (II), ALUMINUM AND ZIRCONIUM IONS WITH CHROMAZUROL S IN THE PRESENCE OF CATAMINE AB

Complexation of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol S in the presence of cationic surfactant – catamine AB has been studied. The presence in the solution of catamine AB increases the optical density of the solutions of the complexes and the contrast of the photometric reaction. A bathochromic shift of the light absorption maximum of the complexes is observed.

Keywords: complexation; chromazurol S; copper (II); aluminium; zirconium; catamine AB

В традиционных гибридных экстракционно-фотометрических методиках определения ионов металлов используются органические растворители, обладающие рядом негативных свойств: токсичность, пожароопасность, неприятный запах. На наш взгляд, улучшить условия труда можно используя экстракционные системы без растворителя, расслаивающиеся в результате химического взаимодействия между компонентами водного раствора [1] или гель-экстракцию поверхностно – активными веществами [2]. Способность расслаивать водные растворы на две жидкие фазы характерна для ПАВ всех типов, в том числе катионогенных – катамина АБ [3], солей алкилпиридиния [4, 5] или смеси анионогенного и катионогенного ПАВ – додецилсульфата натрия с алкилпиридиний хлоридом [6] или оксифоса Б с катамином АБ [7]. Расширить ассортимент извлекаемых ионов металлов можно дополнительным введением в систему органических комплексообразующих реагентов [8–13].

Совместное присутствие в экстракционной системе катионного ПАВ (КПАВ) и органического фотометрического реагента может привести к положительному эффекту за счет образования разнолигандного комплекса с ионом металла либо ассоциата реагента с ПАВ, что в ряде случаев позволяет улучшить такие важнейшие характеристики спектрофотометрических реакций, как контрастность, чувствительность, селективность [14, 15], повысить значение молярных коэффициентов светопоглощения комплексов металлов, в том числе и с красителями трифенилметанового ряда [16]. Образование ассоциатов КПАВ с ионизованными ауксохромными группами реагентов сопро-

вождается бато- или гипсохромными эффектами, изменением протолитических свойств донорных гетероатомов и растворимости [17].

В связи с этим представляло интерес исследовать закономерности комплексообразования и экстракции ионов меди (II), алюминия и циркония с трифенилметановым красителем хромазуолом S (ХАЗ) в присутствии промышленно выпускаемого КПАВ катамина АБ.

ХАЗ представляет собой темно-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Он образует окрашенные комплексы с Cu (II), Be (II), Ti (IV), Zr (IV), V (IV), Fe (III), и Pd (II) [18]. Для ХАЗ характерно образование смешаннолигандных комплексов, например с диантипириметаном [19]. Благодаря высокой комплексообразующей способности этот реагент используется для комплексонометрического и спектрофотометрического определения Sc, Ga, Th, In, Fe, Mg, Al, РЭЗ и др. [20]. Изучение влияния неионных ПАВ и ионной силы растворов на свойства комплексов металлов с ХАЗ [21] показало, что совместное действие этих факторов приводит к синергетическому эффекту, выражающемуся в резком росте интенсивности поглощения в системе М – ХАЗ – НПАВ. Применение КПАВ, например цетилтриметиламмония, также позволяет увеличить чувствительность фотометрических определений с использованием ХАЗ [22–24]. Аналогичное действие оказывают смеси неионных ПАВ с КПАВ [25].

Экспериментальная часть

В работе использовали катионогенный ПАВ катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид, $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, где $n = 10–18$), 48 %-ный водный раствор (ТУ 9392-

003-48482528-99). Свойства: прозрачная жидкость от бесцветного до желтого цвета, $t_{с.воспл.}=354^{\circ}\text{C}$, ККМ = 0,01 % (масс.). Токсичность: порог разрушающего действия 0,5 %, ПДК = 0,1 мг/л.

Хромазуrol S, «чда» – 0,1 %-ный водный раствор.

Цирконий азотнокислый $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, «чда», 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески в HCl (40 мл конц. HCl + 60 мл H_2O). Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением 0,1 моль/л раствора непосредственно перед началом анализа.

Нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0,1 моль/л раствор готовили растворением точной навески в растворе 0,01 моль/л HNO_3 . Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Остальные реактивы – марки «хч» или «чда».

Спектрофотометрические исследования проводили на приборах ЮНИКО 1201 и СФ-2000. Кислотность раствора контролировали с помощью рН-метр-иономера «Мультитест ИПЛ-101».

Изучение комплексообразования меди (II), алюминия и циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ проводили в мерных колбах на 25 мл. При выполнении исследований придерживались следующего порядка сливания: вводили раствор ХАЗ, 3 мл буферного раствора с необходимым значением рН, раствор соли металла и раствор катамина АБ, доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали и измеряли оптическую плотность на фоне воды и на фоне реагента.

Для расчета коэффициентов молярного светопоглощения строили градуировочные графики, для чего в ряд мерных колб на 25 мл вносили буферный раствор, 2 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, соответствующее количество раствора металла, раствор катамина АБ и доводили дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали на фоне реагента.

Для определения состава комплекса методом изомолярных серий в двойной и тройной системах в мерные колбы на 25 мл вносили переменные количества раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора, различные количества иона металла (в случае тройной системы добавляли 1 мл раствора катамина АБ с концентрацией $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л), доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптические плотности растворов. Затем строили графики зависимости оптической плотности от соотношения ХАЗ : М, по которым находили оптимальное для комплексообразования соотношение компонентов.

Для определения состава комплекса методом насыщения в двойной и тройной системах, в мерные колбы на 25 мл вносили различные количества раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора, 2 мл раствора металла (в случае тройной системы добавляли 1 мл раствора катамина АБ с концентрацией $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и доводили дистиллированной водой до метки. Затем измеряли оптические плотности растворов в кюветах толщиной 1 см. Строили график зависимости оптической плотности раствора от соотношения компонентов.

Константы устойчивости комплексов циркония с ХАЗ определяли методом Бабко. Для

этого в мерную колбу на 50 мл помещали 4 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, 6 мл буферного раствора с рН 2,06, 2 мл раствора циркония с концентрацией 48,81 мкг/мл (в случае тройной системы добавляли 2 мл катамина АБ с концентрацией $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и доводили до метки дистиллированной водой. Затем брали аликвотную часть полученного раствора и разбавляли в мерных колбах на 25 мл в 2 и в 4 раза, предварительно добавляя по 3 мл буферного раствора с рН 2,06 для поддержания постоянного солевого фона. Измеряли оптическую плотность исходного раствора в кювете толщиной 0,5 см, разбавленного в 2 раза раствора – в кювете толщиной 1 см, разбавленного в 4 раза – 2 см. Расчет констант устойчивости комплекса вели по формулам:

$$\beta'_{MR_n} = \frac{\left(\frac{q^{1/(n+1)} - 1}{\Delta/10^6}\right)^{n+1}}{C_M^n n^n}$$

$$\Delta = \frac{A - qA_q}{A}$$

где β'_{MR_n} – условная константа устойчивости комплекса, q – разбавление, n – стехиометрический коэффициент, C_M – концентрация металла в растворе, Δ – отклонение от основного закона светопоглощения вследствие диссоциации комплекса, A и A_q – оптические плотности исходного и разбавленного растворов.

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов хромазуrolа S с ионами меди (II)

Максимум светопоглощения реагента при низких значениях рН (1,90–4,50) лежит в интервале 480–484 нм, при повышении рН до 5–6 происходит гипсохромный сдвиг до 420–430 нм. Максимальное значение оптической плотности наблюдается при рН 6,15.

Для выяснения влияния катамина АБ на спектральные характеристики ХАЗ и его комплексов с медью сняты спектры светопоглощения водных растворов красителя и его комплексов с медью при различных значениях рН в присутствии ПАВ и без него. Для этого в мерные колбы на 25 мл вводили 2 мл ХАЗ ($1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 3 мл буферного раствора и 1 мл раствора Cu^{2+} (40 мкг/мл), 2,2 мл 50 %-ного раствора катамина АБ. Установлено, что при рН 2,7 наблюдается расслаивание на две жидкие фазы. При рН 4,5 расслаивания нет, но разница в окраске между красителем и его комплексом с медью незначительная. При рН 6,08 введение ПАВ в растворы ХАЗ и его комплекса с медью (II) не приводит к смещению максимума светопоглощения, но наблюдается небольшое уменьшение оптической плотности. Дальнейшее увеличение рН до 6,2 приводит к еще большему уменьшению оптической плотности растворов красителя и его комплекса. Дальнейшие исследования проводили при рН 6,08, так как при этом значении достигается максимальная контрастность и незначительно поглощает краситель.

Изучение спектров светопоглощения ХАЗ и его комплексов с медью (II) при различных концентрациях катамина АБ (табл. 1) показало, что большие количества катамина АБ негативно сказываются на спектрофотометрических характеристиках комплекса. Максимальная интенсивность светопоглощения наблюдается при концентрации ПАВ $5,4 \cdot 10^{-4}$. С увеличением концентрации катамина АБ растет bathochromный сдвиг максимумов светопоглощения комплексов и достигает 112 нм.

Таблица 1

Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики ХАЗ и его комплексов с Cu (рН = 6,08; $C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $l = 0,5$ см; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл)

$C_{\text{КАТ}}$	λ_{max} , нм ХАЗ – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} , нм ХАЗ – Cu – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
$1,2 \cdot 10^{-1}$	430	0,35	653	0,12
$5,4 \cdot 10^{-2}$	432	0,35	653	0,11
$2,7 \cdot 10^{-2}$	428	0,41	647	0,10
$5,4 \cdot 10^{-3}$	426	0,41	641	0,12
$2,7 \cdot 10^{-3}$	430	0,39	629	0,18
$5,4 \cdot 10^{-4}$	448	0,38	591	0,60
$5,4 \cdot 10^{-5}$	435	0,37	594	0,22
0	436	0,37	541	0,15

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что введение катамина АБ в систему ХАЗ – Cu приводит к появлению в спектрах новой полосы в длинноволновой области. Максимальный батохромный сдвиг наблюдается при высокой концентрации ПАВ ($1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л). А наибольшее увеличение интенсивности светопоглощения происходит при концентрации катамина АБ $5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, лежащей вблизи ККМ.

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов хромазуrola S с ионами алюминия

Визуальная оценка изменения окраски ХАЗ и его комплексов с алюминием при различных значениях рН показала, что комплексообразование ХАЗ с Al происходит в интервале рН 5 – 6. Окраска красителя в присутствии ПАВ практически не отличается от окраски красителя без катамина АБ. Растворы комплекса в присутствии ПАВ приобретают ярко – синюю

окраску, что говорит о сдвиге полосы поглощения комплекса в длинноволновую область. В более кислых средах окраска комплекса и красителя отличается несущественно, введение катамина АБ нивелирует разницу в окраске ХАЗ и комплекса. При рН 6,86 и выше комплексообразование в системах ХАЗ – Al и ХАЗ – Al – катамин АБ отсутствует.

В оптимальных условиях (рН 5,18–6,08) сняты спектры поглощения ХАЗ и комплексов ХАЗ – Al. На кривых светопоглощения реагента в видимой области имеется один максимум светопоглощения (439 нм для рН 5,05; 432 нм для рН 5,50; 431 нм для рН 6,08). Растворы комплексов ХАЗ – Al в изученном интервале рН максимально поглощают при 545 нм. В условиях светопоглощения комплекса минимальное поглощение реагента наблюдается при рН 5,50, при этом $\Delta\lambda$ составляет 113 нм. Результаты исследования обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с алюминием при различных значениях рН, снятых на фоне воды ($C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Al}} = 7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

рН	λ_{max} , нм ХАЗ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ	λ_{max} , нм ХАЗ – Al	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Al
5,18	439	0,613	545	2,05
5,50	432	0,713	545	2,03
6,08	431	0,757	545	1,77

На кривых светопоглощения реагента в присутствии ПАВ в видимой области имеется один максимум светопоглощения (427 нм для рН 6,08 и 430 нм для рН 5,5). Однако с понижением рН от 6,08 до 5,18 заметно увеличивается поглощение реагента в области 500–600 нм. Максимальное значение оптической плотности комплекса, снятого на фоне реагента, наблюдается при рН 6,08. Введение катамина АБ приводит к батохромному сдвигу макси-

мумов светопоглощения комплекса на 86–97 нм и увеличению контрастности реакции (198–207 нм). Однако интенсивность светопоглощения при введении высокой концентрации ПАВ ($1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л) ниже, чем в двойных комплексах. Результаты исследований обобщены в табл. 3. Дальнейшие исследования проводились при рН 6,08, так как при этом значении достигается максимальная интенсивность светопоглощения.

Таблица 3

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с алюминием в присутствии катамина АБ при различных значениях рН, снятых на фоне воды ($C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Al}} = 7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАТ}} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

рН	λ_{max} реагента, нм	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} комплекса, нм	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
5,18	444	0,537	642	0,872
5,50	430	0,602	631	0,729
6,08	427	0,679	634	1,059

Сняты спектры светопоглощения ХАЗ и его комплексов с алюминием при различных концентрациях катамина АБ. Результаты исследований представлены в табл. 4. Установлено, что большие количества катамина АБ, превышающие ККМ ($> 2,7 \cdot 10^{-3}$), негативно сказываются на значении оптической плотности. В присутствии $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрации катамина АБ на кривой

светопоглощения комплекса появляется второй небольшой максимум при 656 нм. Наиболее интересные результаты получены при концентрациях ПАВ $2,7 \cdot 10^{-3}$ и $5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, лежащих вблизи ККМ или немного превышающих ее. В этом случае наблюдается существенный батохромный сдвиг λ_{max} комплексов до 639–638 нм, а светопоглощение реагента практически отсутствует.

Таблица 4

Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов Al с ХАЗ ($C_{\text{ХАЗ}} = 8,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Al}} = 7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 0,5$ см; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл; рН 6,08)

$C_{\text{КАТ}}$	λ_{max} , нм ХАЗ - КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} , нм ХАЗ - Al - КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
$1,2 \cdot 10^{-1}$	432	0,38	634	0,53
$5,4 \cdot 10^{-3}$	426	0,40	626	0,31
$2,7 \cdot 10^{-3}$	425	0,40	639	0,96
$5,4 \cdot 10^{-4}$	431	0,38	638	1,09
$5,4 \cdot 10^{-5}$	425	0,38	656	0,35
0	427	0,41	546	0,96

Методами изомолярных серий и насыщения определен состав комплекса алюминия с ХАЗ

в двойной системе, соотношение Al : ХАЗ при рН 6,08 близко 1:2. Определенное этими же

методами соотношение Al : ХАЗ в комплексе в присутствии катамина АБ, составило 1 : 3, что согласуется с литературными данными [26].

Таким образом, оптимальная концентрация катамина АБ ($5,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) близка к ККМ. В этом случае наблюдается батохромный сдвиг максимума светопоглощения комплекса, увеличивающий контрастность реакции и интенсивность светопоглощения. Кроме этого, ко-

личество молекул красителя в комплексе возрастает до 3.

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов хромазуrola S с ионами циркония

Сняты спектры светопоглощения водных растворов ХАЗ и его комплексов с цирконием при различных значениях рН.

Таблица 5

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с цирконием при различных значениях рН, снятые на фоне воды и на фоне реагента ($C_{\text{ХАЗ}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Zr}} = 4,37 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

рН	λ_{max} , нм	$A_{\lambda\text{max}}$	λ_{max} , нм	$A_{\lambda\text{max}}$	λ_{max} , нм	$A_{\lambda\text{max}}$
	ХАЗ	ХАЗ	ХАЗ – Zr	ХАЗ – Zr	ХАЗ – Zr	ХАЗ – Zr
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне реагента	
2,06	487	0,631	550	0,646	606	0,478
2,95	491	0,705	549	0,686	605	0,468
3,43	492	0,712	547	0,635	610	0,429
4,35	493	0,622	536	0,708	595	0,334
4,77	464	0,544	540	0,701	563	0,392
5,83	423	0,648	553	0,505	563	0,393
6,41	421	0,664	550	0,622	555	0,552

Как видно из табл. 5, в кислой среде (рН 2–3) λ_{max} раствора красителя лежит в области 490 нм, а комплекса Zr с ХАЗ, снятого на фоне воды, находится в области 550 нм, $\Delta\lambda = 60$ нм. Наибольший интерес представляет комплексообразование циркония при рН 5,8–6,4, при этом максимум светопоглощения раствора ХАЗ смещается в коротковолновую область, контрастность реакции увеличивается до 130 нм. Максимальная оптическая плотность раствора комплекса на фоне раствора реагента наблюдается при рН 6,4.

Сравнение спектров красителя, снятых при различных значениях рН в присутствии ПАВ

(табл. 6), показывает, что введение катамина АБ при рН 2,06 приводит к смещению λ_{max} с 487 до 521 нм, при увеличении рН максимумы светопоглощения перемещаются в коротковолновую область, а при рН 5,8–6,4 λ_{max} растворов ХАЗ и ХАЗ – КАТ практически не отличаются. На спектрах тройных комплексов, снятых на фоне воды, при всех значениях рН наблюдается батохромный сдвиг около 50 нм. Введение катамина АБ при рН 2,06 увеличивает оптическую плотность комплексов в 1,4 раза. Оптимальным рН для спектрофотометрического определения циркония в присутствии ПАВ является 2,06.

Таблица 6

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с цирконием в присутствии катамина АБ при различных значениях рН, снятые на фоне воды и на фоне реагента ($C_{\text{ХАЗ}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Zr}} = 4,37 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КАТ}} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

рН	λ_{max} , нм ХАЗ – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне ХАЗ – КАТ	
2,06	521	0,775	599	0,886	633	0,676
2,95	521	0,765	595	0,757	629	0,498
3,43	519	0,746	596	0,732	627	0,474
4,35	516	0,565	588	0,785	611	0,364
4,77	509	0,438	592	0,739	607	0,458
5,83	419	0,581	597	0,469	606	0,369
6,41	419	0,623	595	0,728	592	0,640

Таблица 7

Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики ХАЗ и его комплексов с Zr (рН = 2,06; $C_{\text{ХАЗ}} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Zr}} = 4,37 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл, $l = 1$ см)

$C_{\text{КАТ}}$, моль/л	λ_{max} , нм ХАЗ – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ	λ_{max} , нм ХАЗ – Zr – КАТ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ХАЗ – Zr – КАТ
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне ХАЗ – КАТ	
$9,6 \cdot 10^{-2}$	523	0,763	522	0,815	598	0,057
$4,8 \cdot 10^{-2}$	521	0,760	525	0,803	590	0,047
$2,4 \cdot 10^{-2}$	522	0,742	521	0,775	604	0,042
$4,8 \cdot 10^{-3}$	519	0,730	519	0,787	595	0,069
$2,4 \cdot 10^{-3}$	520	0,740	521	0,784	609	0,101
$1,9 \cdot 10^{-3}$	520	0,744	528	0,766	616	0,132
$9,6 \cdot 10^{-4}$	521	0,775	599	0,886	633	0,676
$4,8 \cdot 10^{-4}$	-	-	мутный раствор			
$2,4 \cdot 10^{-4}$	-	-	мутный раствор			

Наиболее высокое светопоглощение наблюдается при концентрации катамина АБ $9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (табл. 7), что примерно в три раза превышает ККМ. Окраска комплекса при рН 2,06 развивается в течение 10–15 мин и устойчива в течение часа. При меньшей концентрации ПАВ происходит образование осадка.

Методами изомолярных серий и насыщения определен состав комплекса циркония с ХАЗ. В двойной системе при рН 2,06 образуется комплекс состава 1 : 1. В присутствии катамина АБ число лигандов в комплексе увеличивается до 2, при больших избытках реагента возможно образование еще более координированных комплексов.

Коэффициенты молярного светопоглощения ϵ для двойной и тройной системы рассчитывались по градуировочным графикам. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 25 мл вносили 2 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора с pH 2,06, соответствующее количество раствора циркония (от 0,1 до 1,75 мл с концентрацией 49,81 мкг/мл), 1 мл раствора катамина АБ ($2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и доводили дистиллированной водой до метки. Полученные растворы фотометрировали на фоне раствора сравнения в кюветах на 1 см на спектрофотометре ЮНИКО 1201.

Градуировочным графикам соответствуют уравнения прямых, полученные методом наименьших квадратов:

$$Y = 0,0049x - 0,0017 \quad (R^2 = 0,9980)$$

(без катамина АБ. $C_{ХАЗ} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см; $\lambda = 606$ нм)

$$Y = 0,0165x - 0,0025 \quad (R^2 = 0,9917)$$

(в присутствии катамина АБ. $C_{ХАЗ} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{КАТ} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см; $\lambda = 633$ нм),

где Y – оптическая плотность; x – содержание циркония, мкг/25 мл раствора.

Градуировочные графики линейны в интервале концентраций циркония 0,18-2,76 мкг/мл.

Результаты расчетов коэффициентов молярного светопоглощения и констант устойчивости комплексов циркония с ХАЗ, рассчитанным методом Бабко, представлены в табл. 8.

Таблица 8

Оптические характеристики комплексов ХАЗ – Zr и ХАЗ – Zr – ПАВ

Система	λ , нм	ϵ	β'
ХАЗ – Zr	606	$1,10 \cdot 10^4$	$6,21 \cdot 10^7$
ХАЗ – Zr – ПАВ	633	$3,73 \cdot 10^4$	$5,35 \cdot 10^{12}$

Таблица 9

Фотометрическое определение циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ методом введено-найденно (pH 2,06; $C_{ХАЗ} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{КАТ} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см, $\lambda = 633$ нм)

Введено Zr, мкг/мл	Найдено Zr, мкг/мл	$X_{ср}$	S	S_r	δ
1,91	1,912	1,896	0,030	0,016	0,029
	1,896				
	1,900				
	1,880				
	1,892				

Воспроизводимость фотометрического определения циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ проверяли способом введено-найденно. Согласно табл. 9, доверительные

границы составляют $1,90 \pm 0,03$ мкг/мл. Удовлетворительное значение относительного стандартного отклонения говорит о сходимости метода.

Влияние мешающих ионов на комплексообразование циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ (рН 2,06; $C_{\text{ХАЗ}} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Zr}} = 2,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{КАТ}} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см; $\lambda = 633$ нм)

М	Zr : Me	Погрешность, %
Sc	1:0,14	4,76
	1:0,18	12,4
Cu	1:1	0
	1:2	1,01
	1:2,50	11,4
Al	1:2	0
	1:3	2,81
	1:4	20,2
Co (II)	1:2	0
Co (II)	1:2,50	7,77
La	1:1	0
	1:3	1,93
	1:4	6,22
Fe (III)	1:0,05	4,40
	1:0,12	18,1
Ga (III)	1:3	2,78
	1:4	12,4
In (III)	1:3	0
	1:4	1,89
	1:5	16,2
Zn	1:4	2,00
	1:5	22,7
Mg	1:2	4,47
	1:3	5,18
	1:4	6,35
Ni (II)	1:0,34	3,34
	1:0,51	5,01
	1:0,85	12,6
Cd	1:10	0
	1:20	1,55

Для разработки методики спектрофотометрического определения циркония с ХАЗ и катамином АБ рассмотрено влияние на оптическую плотность ряда мешающих ионов. Для этого в мерные колбы на 25 мл вводили 2 мл 0,1 %-ного раствора ХАЗ, 3 мл буферного раствора (рН 2,06), 1 мл раствора циркония с концентрацией 45,98 мкг/мл, мешающий ион, 1 мл раствора катамина АБ ($9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и доводили дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность измеряли в кюветах

толщиной 1 см при 633 нм. Как видно из табл. 10, при рН 2,06 погрешность определения меньше 5 % наблюдается в присутствии следующих мольных соотношений сопутствующих металлов к цирконии: Sc – 1:7, Cu – 2:1, Al – 3:1, Co (II) – 2:1, La – 3:1, Fe (III) – 1:8, Ga (III) – 3:1, In (III) – 4:1, Zn – 4:1, Mg – 2:1, Ni (II) – 1:3, Cd – 20:1.

Таким образом, изменение концентрации катамина АБ при рН 2,06 практически не сказывается на светопоглощении красителя ($\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}523$ нм, $A = 0,73\text{--}0,77$). При введении высоких концентраций катамина от $9,6 \cdot 10^{-2}$

моль/л до $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л окраски красителя и комплекса имеют малиновый цвет и практически не отличаются (для ХАЗ – КАТ $\lambda_{\max} = 523$ нм, для ХАЗ – Зг – КАТ $\lambda_{\max} = 522$ нм). При меньших концентрациях катамина АБ на кривых светопоглощения комплексов появляется в длинноволновой области второй максимум, интенсивность которого постепенно увеличивается и при $C_{\text{КАТ}} = 9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л на кривой светопоглощения, снятой на фоне воды, наблюдается один максимум при $\lambda_{\max} = 599$ нм.

Для создания оптимальных условий определения циркония с ХАЗ в присутствии катамина АБ требуется трехкратный избыток ПАВ по отношению к ККМ. В этом случае ϵ тройных комплексов примерно в 4 раза превышает ϵ комплексов ХАЗ – Зг. В присутствии катамина АБ наблюдается существенное увеличение констант устойчивости комплексов с $6,21 \cdot 10^7$ до $5,35 \cdot 10^{12}$.

Библиографический список

1. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
2. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79-93.
3. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., и др. Растворимость в системах вода – катамин-АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290–293.
4. Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) // Solvent extraction research and development – Japan. 2009 V. 16. P. 133-138.
5. Murakami Y., Dobashi Y., Sasaki Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2008. V. 15. P. 121-126.
6. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // Journal of dispersion science and technology. 2011. V. 32. Is. 6. P. 828-833.
7. Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А., и др. Фазовые равновесия и экстракция катионов металлов в системах на основе синергетических смесей бис(алкилполиоксиэтилен) фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 2. С. 206–210.
8. Tagashira S., Kimoto S., Nozaki K., Murakami Y. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II) and lead(II) as thiourea-complexes // Analytical sciences. 2009. V. 25. Is. 5. P. 723-726.
9. Денисова С.А., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю. Экстракция фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия // Вестник Пермского уни-

- верситета. Серия Химия. 2013. Вып. 1 (9). С. 47-54.
10. Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., и др. Применение расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. Вып. 1 (17). С. 23-29.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е., Михеева М.Н. Применение системы вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония в экстракционно-фотометрическом анализе // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2016. Вып. 2 (22). С. 55–52.
12. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2017. Т. 7. Вып. 1. С. 39-48.
13. Денисова С.А., Кылосова К.В., Елохов А.М., и др. Разработка экстракционно-фотометрического метода определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системе хлорид натрия – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 306-313.
14. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В., Сухова Л.К., Штыков С.Н. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ в системах реагент – ион металла – ПАВ // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473.
15. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, №7. С. 679.
16. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии М.: Химия, 1983. С. 101.
17. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Соколов А.Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными ПАВ // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 5. С. 850.
18. Тихонов В.Н. Спектрофотометрическое изучение образования комплексов некоторых металлов с хромазуолом S // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, №11. С.1960.
19. Алиновская Л.А. Смешаннолигандные комплексы скандия с диантипирилметаном и красителями // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44, №6. С.1040.
20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
21. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Малова М.И. Синергизм и антагонизм в системах электролиты-мицеллы неионных поверхностно-активных веществ и их влияние на фотометрические и аналитические характеристики хелатов хромазуола S // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 7. С. 707.
22. Тихонов В.Н. Комплексонометрическое определение металлов с использованием в качестве индикатора смеси хромазуола S и цетилтриметиламмония // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 3. С.448-455.

23. Тихонов В.Н., Александрова Н.П. Спектрофотометрическое исследование трехкомпонентных комплексов некоторых металлов с хромазуолом S и цетилтриметиламмонием // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 2. С. 242–246.
24. Тихонов В.Н., Данилова С.Г. Трехкомпонентные комплексы элементов третьей группы периодической таблицы с хромазуолом S и цетилтриметиламмонием // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №7. С. 1264–1272.
25. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1613–1618.
26. Хон-Вен Гао, Хон-Лиань Ши. Исследование светопоглощения комплекса алюминия с хромазуолом S в растворах // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 11. С. 1152–1156.
1. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction // Journal of Analytical Chemistry. 2015. V. 70. N. 6. P. 563-576. DOI 10.1134/S1061934815040140.
2. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Surfactant gel extraction", Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
3. Kudryashova O.S., Bortnik K.A., Chukhlantseva E.Yu., Denisova S.A., Lesnov A.E. Solubility in the Water – Catamine AB – (Alkali Metal or Ammonium Chloride) Systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58, N. 2. P. 250-252.
4. Dobashi Y., Murakami Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (part II) // Solvent extraction research and development – Japan. 2009 V. 16. P. 133-138.
5. Murakami Y., Dobashi Y., Sasaki Y., Fujiwara I., Abe N., Tagashira S. The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase // Solvent extraction research and development – Japan. 2008. V. 15. P. 121-126.
6. Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // Journal of dispersion science and technology. 2011. V. 32. Is. 6. P. 828-833.
7. Elokhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. Phase equilibria and extraction of metal cations in the systems based on synergistic mixtures of potassium bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate and alkylbenzyltrimethylammonium chloride // Russian chemical bulletin. 2018. V. 67, № 2. P. 206–210.
8. Tagashira S., Kimoto S., Nozaki K., Murakami Y. Surfactant gel extraction of gold(III), palladium(II), platinum(II) and lead(II) as thiourea-complexes // Analytical sciences. 2009. V. 25. Is. 5. P. 723-726.
9. Denisova S.A., Lesnov A.E., Kudryashova O.S. Extraction of photometric reagents in wa-

- ter – catamine AB – sodium chloride system // Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", 2013. N 1 (9). pp. 47–54. (In Russ.).
10. Denisova S.A., Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Nekrasova V.V., Ostanina N.N., Bortnik K.A. The use of the water – oxyfos B – magnesium sulphate layered system for the extraction of organic dyes and their complexes with metal ions // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2015. V. 1 (17). P. 23–29. (In Russ.).
11. Denisova S.A., Lesnov A.E., Mikheeva M.N. Application of the water – syntanol ALM-10 – ammonium sulfate system in extraction-photometric analysis // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2016. V. 2 (22). P. 55–52. (In Russ.).
12. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation and gel-extraction of gallium with pyrocatechin violet in the water – surfactant – inorganic salting out layered systems // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2017. V. 7. N. 1. P. 39–48. (In Russ.).
13. Denisova S.A., Kylosova K.V., Elokhov A.M., Lesnov A.E. Development of an extraction-photometric method for the determination of cobalt with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in the sodium chloride – monoalkylpolyethyleneglycol – water system // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2017. V. 7. N. 3. P. 306–313. (In Russ.).
14. Savvin S.B., Chernova R.K., Belousova V.V., Sukhova L.K., Shtykov S.N. On the mechanism of action of cationic surfactants in the reagent – ion metal – surfactant systems // J. analyt. chemistry. 1978. V. 33, N. 8. P. 1473. (In Russ.).
15. Shtykov S.N. Surfactants in the analysis. Main achievements and tendencies of development // J. analyt. chemistry. 2000. V. 55, N 7. P. 679. (In Russ.).
16. Pylypenko A.T., Tananayko M.M. Different ligand and mental complexes and their application in analytical chemistry. M.: Chimiya, 1983. 101 p. (In Russ.).
17. Savvin S.B., Marov I.N., Chernova R.K., Shtykov S.N., Sokolov A.B. The electrostatic and hydrophobic effects in the formation of associates of organic reagents with cationic surfactants // J. analyt. chemistry. 1981. V. 36, N 5. P. 850. (In Russ.).
18. Tikhonov V.N. Spectrophotometric study of the formation of complexes of certain metals with chromazurol S // J. analyt. chemistry. 1982. V. 37, N. 11. P. 1960. (In Russ.).
19. Alinovskaya L.A. Mixedligand complexes of scandium with diantipyrylmethane and dyes // J. analyt. chemistry. 1989. V. 44, N 6. P. 1040. (In Russ.).
20. Lure Yu.Yu. Handbook of Analytical Chemistry. M.: Chimiya, 1979. 480 p. (In Russ.).
21. Shtykov S.N. Synergism and antagonism in electrolyte – micelle systems of nonionic surfactants and their effect on the photometric and analytical characteristics of chromazurol chelates. Sumina E.G., Malova M.I. // J. analyt. chemistry. 1997. V. 52, N 7. P. 707. (In Russ.).
22. Tikhonov V.N. Complexometric determination of metals using as an indicator a mixture of chromazurol S and cetyltrimethylammonium // J. analyt. chemistry. 1980. V. 35. N 3. P.448–455. (In Russ.).

23. Tikhonov V.N., Aleksandrova N.P. Spectrophotometric study of three-component complexes of some metals with chromazurol S and cetyltrimethylammonium // J. analyt. chemistry. 1981. V. 36. N 2. P. 242–246. (In Russ.).
24. Tikhonov V.N., Danilova S.G. Three-component complexes of the elements of the third group of the periodic table with chromazurol S and cetyltrimethylammonium // J. analyt. chemistry. 1980. V. 35. N 7. P. 1264–1272. (In Russ.).
25. Savransky L.I., Nadzhafova O.Yu. Spectrophotometric study of the complexation of Cu, Fe, and Al with chromazurol S in the presence of a mixture of a cationic and nonionic surfactant // J. analyt. chemistry. 1992. V. 47. N 9. P. 1613–1618. (In Russ.).
26. Hon-Wen Gao, Hon-Lian Shi. Investigation of light absorption of an aluminum complex with chromazurol S in solutions // J. analyt. chemistry. 1997. V. 52. N. 11. P. 1152–1156. (In Russ.).

Об авторах

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский универси-
тет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук
Пермский государственный аграрно-
технологический университет
614990, г. Пермь, ул. Петропавловская, д. 23

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Department of Analytical Chemistry
Perm State University
614990, Perm, Bukireva st., 15.

Lesnov Andrey Evgenevich,
Doctor of Chemical Sciences
Perm State Agro-Technological University
614990, 23, Petropavlovskaya st., Perm, Russia

Информация для цитирования

Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуролом s в присутствии катамина АВ // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 39-53. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53.

Denisova S.A., Lesnov A.E. Kompleksoobrazovanie ionov medi (II), aliuminiia i tsirkoniia s khromazurolom s v prisutstvii katamina AB [Complexing of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol s in the presence of catamin AB] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 1. P. 39-53 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53.