

УДК 543.48, 546.681

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-412-419

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов^{2,3}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии, Пермь, Россия

³ Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА С АРСЕНАЗО III

Спектрофотометрическим методом изучено влияние поверхностно-активных веществ различного типа на комплексообразование лантана с арсеназо (III). Определен оптимальный интервал pH комплексообразования. Сняты спектры светопоглощения красителя, их комплексов с ионами лантана без ПАВ и в присутствии катамина АБ, оксифоса Б и синтанол ДС-10 при различных значениях pH и концентрациях ПАВ. Методами насыщения и изомолярных серий определен состав комплексов лантана с арсеназо III в двойных системах и в присутствии катамина АБ.

Ключевые слова: спектрофотометрия; арсеназо III; лантан; катамин АБ; оксифос Б; синтанол ДС-10

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov^{2,3}

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

³ Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia

INFLUENCE OF VARIOUS NATURE SURFACTANTS ON SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERISTICS OF THE LANTHAN COMPLEX WITH ARSENAZO III

The effect of various types of surfactants on the complexation of lanthanum with arsenazo III was studied by the spectrophotometrically method. The optimal pH range of complexation was determined. The light absorption spectra of the dye, their complexes with lanthanum ions without surfactant and in the presence of catamine AB, oxyphos B and synthanol DS-10 at various pH values and surfactant concentrations have been removed. Saturation and isomolar series methods the composition of lanthanum complexes with arsenazo III in binary systems and in the presence of catamine AB was determined.

Keywords: spectrophotometry; arsenazo III; lanthanum; catamin AB; oxyphos B; synthanol DS-10.

Вопросы повышения контрастности, чувствительности и селективности спектрофотометрических реакций имеют весьма актуальное значение. В ряде случаев добиться улучшения метрологических характеристик можно за счет использования поверхностно-активных веществ (ПАВ). В присутствии ПАВ изменяются реакционная способность, протолитические и таутомерные свойства, экстрагируемость, растворимость органических реагентов и их комплексов с ионами металлов [1]. При этом практически полностью может устраняться влияние светопоглощения самих реагентов благодаря повышению контрастности ($\Delta\lambda$ до 200 нм), резко возрастает чувствительность определений (ϵ до $2,5 \cdot 10^5$), а присутствие хорошо разрешенных полос светопоглощения обеспечивает высокую точность определений [2]. Основной объем данных по изучению влияния ПАВ на спектрофотометрические характеристики комплексов металлов с органическими реагентами получен на примере индивидуальных ПАВ. Сведений по аналогичному влиянию промышленно выпускаемых ПАВ меньше. Данные исследования являются актуальными и по причине появления новых экстракционных систем на основе ПАВ, отвечающим требованиям принципам «зеленой химии», расслаивающихся в результате высаливания [3]. Использование в этих системах фотометрических реагентов позволяет не только расширить круг извлекаемых ионов металлов, но и разработать методики их экстракционно-фотометрического определения с улучшенными метрологическими характеристиками [4]. Расслаивание в системах вода – ПАВ – высали-

ватель оказалось присуще большинству ПАВ независимо от их природы [5].

Представляло интерес рассмотреть возможность использования известного фотометрического реагента арсеназо III (2,7-бис-((2-арсонофенил)азо)-1,8-дигидрокси-3,6-нафталиндисульфокислота), образующего окрашенные комплексы с многозарядными катионами металлов [6], включая лантан (III), в присутствии ПАВ различной природы, на основе которых были предложены экстракционные системы: катионного – катамина АБ [7], анионного – оксифоса Б [8], неионного – синтанола ДС-10 [9].

Окраска комплекса арсеназо III с лантаном (III) зависит от pH раствора, температуры, природы растворителя и является промежуточной между окраской неионизованной (розовая или красно-малиновая при $\text{pH} < 4$) и полностью ионизованной по оксигруппам формами реагента (фиолетовая или синяя при $\text{pH} > 5$). Избирательность определения лантана с арсеназо III низкая, мешают уран, висмут, все РЗЭ, медь, железо, барий. Достоинством методик является высокое значение коэффициента экстинкции ($4,5 \cdot 10^4$), что обеспечивает низкий предел обнаружения. В реакцию с арсеназо (III) вступает гидратированный ион лантана $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$. Реакция начинается примерно при тех же значениях pH, при которых начинается гидратирование ионов лантана ($\text{pH} \sim 3$). Комплексы лантана образуются мгновенно и характеризуются высокой прочностью [10].

Экспериментальная часть

Использовали промышленно выпускаемые ПАВ: катионное – алкилбензилдиметиламмоний хлорид ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$, где $n = 10-18$, состав, %: основного вещества – 48; солей и третичных аминов – 1,8 (катамин АБ)); анионное – калий бис-(алкилполиоксоэтилен)фосфат ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]_2\text{POOK}$, $n=8-10$, $m=6$, состав: основное вещество – 98 %, калий – 3,0-5,5 %; фосфор – 2,0-3,5 %; Fe – 0,05 %; вода – 1,0 % (оксифос Б): неионное – моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$, где $n=10-18$, состав: основное вещество – 99,0 %, вода – 0,5 %, зольность – 0,2 %, железо – 0,005 % (синтанол ДС-10).

Раствор арсеназо III с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и нитрата лантана (III), 0,1 моль/л готовили растворением точной навески в воде.

При выполнении исследований использовали рН-метр Мультитест ИПЛ-101; спектрофотометры ЮНИКО 1201 и СФ-2000.

Изучение комплексообразования лантана (III) с арсеназо III в двойных системах и в присутствии ПАВ проводили в мерных колбах на 25 мл. При выполнении исследований придерживались следующего порядка сливания: вводили раствор реагента, добавляли 3 мл соответствующего буферного раствора, раствор соли металла, при изучении комплексообразования в присутствии ПАВ – добавляли нужное количество катамина АБ, оксифоса Б или синтанола. После этого доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали и снимали спектры или измеряли оптическую плотность на фоне воды и на фоне реагента.

Для построения градуировочного графика в системе арсеназо III – La в ряд мерных колб на 25 мл вносили по 1 мл раствора арсеназо III ($1,0 \cdot 10^{-3}$ М), 3 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора с рН 2,44, соответствующее количество раствора лантана (от 0,25 до 10,0 мл) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М и доводили объем до метки дистиллированной водой. Полученные растворы фотометрировали на фоне реагента в кюветах на 1,0 см при λ 564 нм.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения растворов арсеназо III при различных значениях рН ацетатно-аммиачных буферных растворов показали, что в видимой области спектра арсеназо III имеет один максимум светопоглощения. С увеличением рН от 2,44 до 7,45 наблюдается небольшой батохромный сдвиг от 535 нм до 546 нм. Максимальная оптическая плотность наблюдается при рН 5,25.

На спектрах светопоглощения комплексов арсеназо III с лантаном присутствуют два максимума. Наиболее высокая чувствительность наблюдается при рН 2,44.

В этом случае оптическая плотность максимума светопоглощения при 652 нм существенно превышает таковую для максимума, находящегося при 610 нм. С увеличением рН интенсивность светопоглощения падает, при этом по высоте более коротковолновый максимум становится преобладающим. В связи с этим дальнейшие исследования проводили при рН 2,44.

Методами изомолярных серий и насыщения определен состав комплекса арсеназо III – лантан. Установлено, что при рН 2,44 присут-

ствуют комплексы состава 2:1, что соответствует литературным данным [11].

Изучено влияние различных концентраций катамина АБ на светопоглощения арсеназо III и его комплекса с лантаном при рН 2,44 (рис. 1).

Результаты изучения влияния количества катамина АБ на арсеназо III и его комплексов с

лантаном обобщены в табл. 1. Введение небольшой концентрации катамина ($5,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) почти не влияет на характер кривой светопоглощения красителя ($\lambda_{\max}=535$ нм), увеличение концентрации ПАВ приводит к небольшому батохромному сдвигу λ_{\max} до 551 нм и уменьшению интенсивности окраски.

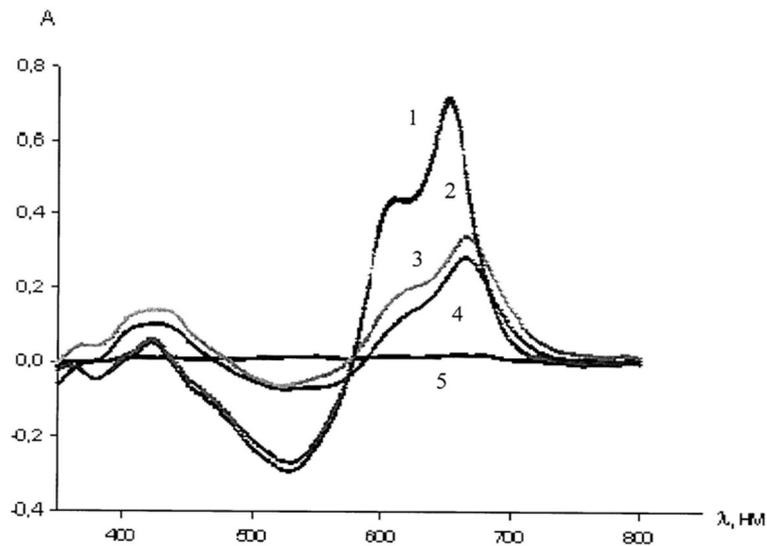


Рис. 1. Спектры поглощения растворов комплексов арсеназо III с лантаном в присутствии различных концентраций катамина АБ на фоне красителя.
 $C_{\text{катамина АБ}}$, моль/л: 1 – $2,6 \cdot 10^{-5}$; 2 – $5,2 \cdot 10^{-5}$; 3 – $5,2 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1,0 \cdot 10^{-3}$; 5 – $5,2 \cdot 10^{-3}$
 $(C_{\text{Арс.}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{La}} = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, рН 2,44, $l = 3$ см)

Таблица 1

Влияние количества катамина АБ на спектрофотометрические характеристики арсеназо III и его комплексов с La ($C_{\text{Арс.}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{La}} = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, рН 2,44, $l = 3$ см)

$C_{\text{кат.}}$, моль/л	λ_{\max} реог.	$A_{\lambda_{\max}}$ реог.	λ_{\max} комп.	$A_{\lambda_{\max}}$ комп.
$5,2 \cdot 10^{-3}$	551	0,9470	681	0,0206
$1,0 \cdot 10^{-3}$	542	0,8174	666	0,2872
$5,2 \cdot 10^{-4}$	542	0,8198	667	0,3434
$5,2 \cdot 10^{-5}$	537	1,0559	652	0,7040
$2,6 \cdot 10^{-5}$	547	0,9938	652	0,7150
0	536	1,0967	652	0,7111

Концентрации катамина ниже ККМ ($2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) практически не влияют на оптические характеристики комплексов арсеназо III с лантаном. А при достижении его концентрации, превышающей $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т.е. при появлении мицелл в растворе, происходит не-

большой батохромный сдвиг от 15 до 29 нм, сопровождающийся уменьшением оптической плотности.

Введение анионного ПАВ – оксифоса Б в любых концентрациях практически не влияет на характер кривой светопоглощения арсеназо

III, максимум светопоглощения не смещается, происходит лишь незначительное увеличение оптической плотности.

Изучение спектров светопоглощения комплексов в тройной системе (рис. 2) показало, что введение оксифоса Б в комплекс арсеназо

III – лантан не влияет на положение λ_{\max} , при этом оказывает негативное воздействие на интенсивность светопоглощения. Результаты изучения влияния количества оксифоса Б на арсеназо III и его комплексы с лантаном обобщены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние количества оксифоса Б на спектрофотометрические характеристики арсеназо III и его комплексов с La ($C_{\text{Арс.}} = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{La}} = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH 2,44, l = 3 см)

$C_{\text{Окс.}}, \text{МОЛЬ/Л}$	$\lambda_{\max} \text{ реaq.}$	$A_{\lambda_{\max} \text{ реaq.}}$	$\lambda_{\max} \text{ компл.}$	$A_{\lambda_{\max} \text{ компл.}}$
$4,28 \cdot 10^{-3}$	534	0,5402	653	0,0198
$8,56 \cdot 10^{-4}$	534	0,5663	651	0,0227
$4,28 \cdot 10^{-4}$	534	0,5423	653	0,3538
$4,28 \cdot 10^{-5}$	534	0,5439	653	0,6361
$2,14 \cdot 10^{-5}$	536	0,5502	652	0,6279
0	535	0,5360	653	0,6126

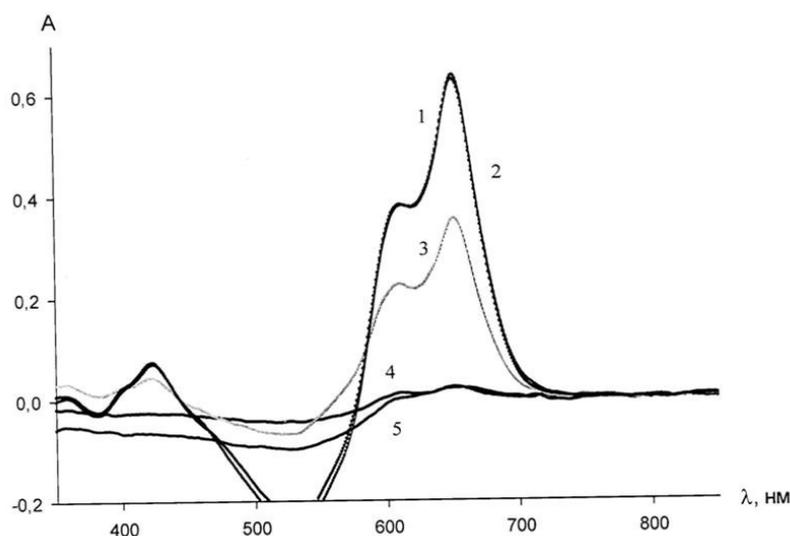


Рис. 2. Спектры поглощения растворов комплексов арсеназо III с лантаном в присутствии различных концентраций оксифоса Б, снятые на фоне красителя
 $C_{\text{оксифоса Б}}, \text{МОЛЬ/Л}$: 1 – $2,14 \cdot 10^{-5}$; 2 – $4,28 \cdot 10^{-5}$; 3 – $4,28 \cdot 10^{-4}$; 4 – $8,56 \cdot 10^{-4}$; 5 – $4,28 \cdot 10^{-3}$
 ($C_{\text{Арс.}} = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{La}} = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH 2,44, l = 3 см).

Изучено влияние неионогенного ПАВ – синтанола ДС-10 на оптические характеристики арсеназо III и его комплексов с лантаном. Анализ спектров светопоглощения арсеназо III, снятых в присутствии различных концентраций синтанола ДС-10 показал, что они в интервале 450–650 нм практически идентичны

со спектром чистого раствора арсеназо III. Введение синтанола ДС-10 в растворы комплексов не приводит к увеличению контрастности цветной реакции и гипсохромному эффекту, а также незначительно влияет на величину оптической плотности (табл. 3).

Таблица 3

Влияние количества синтанола ДС-10 на спектрофотометрические характеристики арсеназо III и его комплексов с лантаном ($C_{\text{Арс.}} = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/лМ, $C_{\text{La}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 2,54, l = 3 см)

$C_{\text{синт.}}, \text{МОЛЬ/Л}$	$\lambda_{\text{max рег.}}$	$A_{\lambda_{\text{max рег.}}}$	$\lambda_{\text{max компл.}}$	$A_{\lambda_{\text{max компл.}}}$
$7,8 \cdot 10^{-2}$	536	0,5477	653	0,5312
$2,6 \cdot 10^{-2}$	536	0,5454	652	0,6126
$2,6 \cdot 10^{-3}$	537	0,5607	652	0,6396
$5,2 \cdot 10^{-4}$	535	0,5415	653	0,6406
$2,6 \cdot 10^{-4}$	536	0,5430	653	0,5946
$2,6 \cdot 10^{-5}$	538	0,5387	653	0,5934
$1,3 \cdot 10^{-5}$	537	0,5490	653	0,5956
0	535	0,5360	653	0,6460

Таким образом, установлено, что при введении ПАВ различного типа к растворам комплексов лантана с арсеназо III интересных аналитических эффектов не обнаружено. Концентрации ПАВ ниже ККМ практически не сказываются на спектрофотометрических характеристиках реагентов и их комплексов с ионами металлов. В случае арсеназо III появление мицелл катамина АБ в растворе приводит к небольшому батохромному сдвигу ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 15\text{--}29$ нм), но интенсивность поглощения при этом уменьшается.

Библиографический список

1. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М. Мицеллярные реакции в спектрофотометрическом анализе // Журн. аналит. химии. 1979. Том 34, № 1. С. 66.
2. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679.
3. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79.
4. Денисова С.А., Леснов А.Е., Останина Н.Н. Экстракция металлов в системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония с различными фотометрическими реагентами // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 5. С. 352–357.
5. Леснов А.Е., Денисова С.А., Кудряшова О.С., Чепкасова А.В., Катаева Е.Ю., Мохнаткина Н.Н. Применение расслаивающихся систем вода–поверхностно-активное вещество–высаливатель для целей экстракции // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 8. С. 1379. (
6. Савин С.Б. Арсеназо III. Методы определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат. 1966. 256 с.
7. Денисова С.А., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю. Экстракция фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. Вып. 1 (9). С. 47-54.
8. 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.
9. Кудряшова О.С., Денисова С.А., Попова М.А., и др. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или

аммония – синтанол // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 286-289.

10. *Ермакова Н.В., Дашдэндэв Бурмаа, Иванов В.М., и др.* Определение лантана (III), тербия (III), и эрбия (III) в галогенидах и сульфатах щелочных металлов, допированных редкоземельными элементами // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 5.
11. *Сурин И.Г., Спицын П.К., Барковский В.Ф.* Изучение взаимодействия редкоземельных элементов с арсеназо III в области pH 0,5-4,0 // Журн. аналит. химии. 1979. Том 34, № 6, С. 1103.

References

1. Savvin S.B., Chernova R.K., Kudryavtseva L.M. Micellar reactions in spectrophotometric analysis // J. analyte. chemistry. 1979. V. 34, N 1. P. 66. (In Russ.).
2. 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.).
3. 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.).
4. Denisova S.A., Lesnov A.E., Ostanina N.N. Extraction of metals in a water – Potassium bis-(alkylpolyoxyethylene)phosphate – ammonium sulfate system with various photometric reagents // Journal of Analytical Chemistry, 2018. V. 73, N. 5. P. 427–431.
5. *Lesnov A.E., Denisova S.A., Kudryashova O.S., Chepkasova A.V., Kataeva E.Y., Mokhnatkina N.N.* Use of Water–Surfactant–Salting-out agent Stratifying Systems for Extraction Purposes // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 8. P. 1485.
6. Savin S.B. Arsenazo III. Methods for the determination of rare and actinide elements. M.: Atomizdat. 1966. 256 p. (In Russ.).
7. Denisova S.A., Lesnov A.E., Kudryashova O.S. Extraction of photometric reagents in water – catamine AB – sodium chloride system // Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", 2013. N 1 (9). pp. 47. (In Russ.).
8. 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.).
9. Kudryashova O.S., Denisova S.A., Popova M.A., Lesnov A.E. Phase Equilibria in the Water – Alkali Metal or Ammonium Sulfate – Synthanol Systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58, N. 2. P. 246–249.
10. *Ermakova N.V., Dashdendev Burmaa, Ivanov V.M., Figurovskaya V.N.* Determination of lanthanum (III), terbium (III), and erbium (III) in halides and sulfates of alkali metals doped with rare-earth elements // Vestnik Moskov. University. Ser. 2. Chemistry. 2000. V. 41. № 5. (In Russ.).
11. *Surin I.G., Spitsyn P.K., Barkovsky V.F.* Study of the interaction of rare-earth elements with arsenazo III in the pH range 0.5-4.0 // J. analyte. chemistry. 1979. V. 34. № 6. P. 1103. (In Russ.).

Об авторах

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
sw.denisova@yandex.ru

Леснов Андрей Евгеньевич,
доктор химических наук, профессор кафедры
экологии,
Пермский государственный аграрно-
технологический университет.
614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23,
Лаборатория органических комплексообразу-
ющих реагентов, Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии
наук,
ул. Академика Королева, 3, Пермь, Российская
Федерация, 614013.
lesnov_ae@mail.ru

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna,
Candidate of Chemical Sciences, Associate Pro-
fessor, Department of Analytical Chemistry and
Expertose.
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
sw.denisova@yandex.ru

Lesnov Andrey Evgenevich.
Doctor of Chemical Sciences, Professor of Ecolo-
gy Department, Perm State Agro-Tekhnological
Universite,
23, Petropavlovskaya st., Perm, Russia, 614000.
Laboratory of Organic Complexing Agents, Insti-
tute of Technical Chemistry of Ural Branch of the
RAS;
3, Academician Korolev St., Perm, Russia 614013
lesnov_ae@mail.ru

Информация для цитирования

Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса лантана с арсеназо III // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 4. С. 412–419. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-412-419.
Denisova S.A., Lesnov A.E. Vlijanie PAV razlichnoj prirody na spektrofotometricheskie harakteristiki kompleksa lantana s arsenazo III [Influence of various nature surfactants on spectrophotometric characteristics of the lanthan complex with arsenazo III] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 4. P. 412–419 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2018-4-412-419.