

УДК 543.54:543.4:54.412.2:541.49

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ МОЛИБДЕН (VI) – 3,5-ДИ-Вr-ПААФ – ГИДРОКСИЛАМИН В РАСТВОРЕ И НА СОРБЕНТЕ

Г.А. Кочелаева, В.М. Иванов, А.Р. Гусейнова

(кафедра аналитической химии)

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексобразование в системе молибден (VI) – 2-(3,5-ди-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол – гидроксилламин. Образуется смешанолигандный комплекс с молярным соотношением компонентов 1:1:2, максимумом светопоглощения при 610 нм и молярным коэффициентом поглощения $3,9 \cdot 10^4$. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика комплексобразования. Вычислены константы скоростей, энергия активации, константа устойчивости комплекса. Найдены оптимальные условия концентрирования комплекса на силохроме С-120: рН, время достижения равновесия, соотношение масс раствора и сорбента. Коэффициенты концентрирования не ниже 67 при объеме водной фазы 20 мл. Получены уравнения градуировочных графиков для определения 1,9–7,7 мкг молибдена в фазе сорбента методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Наиболее низкие пределы обнаружения получены при использовании цветометрических характеристик.

Гетероциклические азосоединения (ГАС), благодаря наличию донорных атомов (азот, кислород, сера) и разных по стереохимии атомов азота (азот гетероцикла, азогруппы, аминогруппы боковой цепи), высоко реакционноспособны. Интенсивность окраски комплексов с реагентами этого ряда, отсутствие в большинстве случаев ступенчатого комплексобразования, экстрагируемость комплексов, высокая контрастность реакций, а также доступность реагента обусловили их широкое применение в различных методах анализа. В настоящее время с помощью ГАС можно определять более сорока элементов [1]. В некоторых случаях из-за недостаточной селективности требуется маскирование, экстракция микроэлементов или использование других методов разделения и концентрирования. Несмотря на широкое применение ГАС, до последнего времени считалось, что они непригодны для определения молибдена, не склонного к координации с гетероциклическим атомом азота. Как фотометрические реагенты ГАС используют для определения ионов, существующих либо в катионных гидратированных формах, либо в виде ацидокомплексов (хлоридные комплексы платиновых металлов) при длительном нагревании растворов вследствие кинетической инертности исходных форм. С ионами, которые существуют в растворе в форме катионов и обладают высокой окислительной способностью [V(V), Se(IV)], возможны необратимые реакции окисления ГАС и последующее комплексобразование восстановленных форм катионов с избытком ГАС. Молибден (VI) не принадлежит ни к одному из этих типов ионов. В настоящее время можно считать установленным, что в водных растворах молибдатов наиболее высокозарядными катионами являются оксокатионы MoO_2^{2+} . Поэтому гидролиз катионов молибденила MoO_2^{2+} можно рассматривать как цепь равновесий, которые в разбавленных растворах ($[\text{Mo}] = 10^{-5} \text{ M}$) не осложнены полимеризацией (схема). Определены все четыре константы гидролиза молибдена (VI) при $m = 0,1$: $pK_1 = 0,2$; $pK_2 = 0,75$; $pK_3 = 1,5$; $pK_4 = 3,5$ [2].

С х е м а

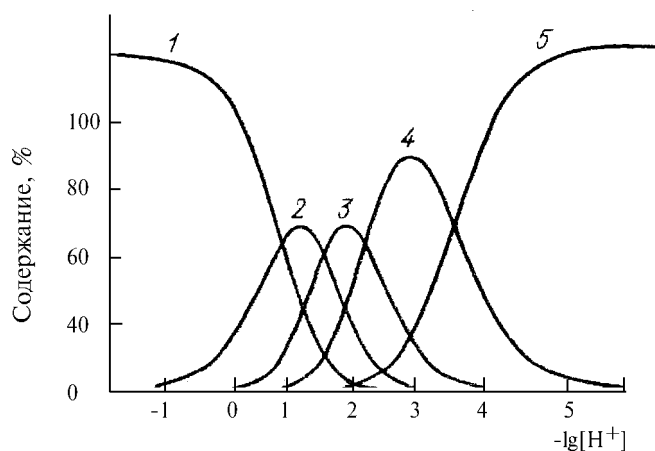
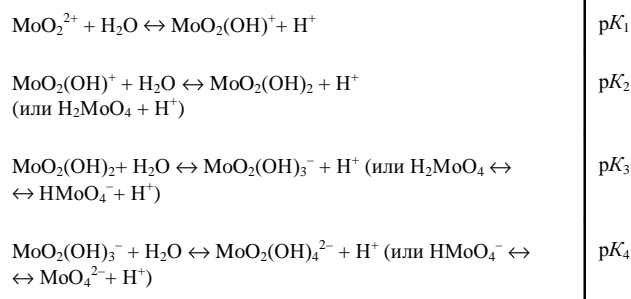


Рис. 1. Диаграмма распределения ионных форм молибдена (VI) в зависимости от рН ($m = 0,1$) [2]: 1 – MoO_2^{2+} ; 2 – MoO_2OH^+ ; 3 – H_2MoO_4 ; 4 – HMoO_4^- ; 5 – MoO_4^{2-}

По этим константам была рассчитана диаграмма распределения гидроксокомплексов молибдена (VI) в зависимости от кислотности раствора (рис. 1). Эта диаграмма удовлетворительно согласуется с результатами определения

Т а б л и ц а 1

Некоторые характеристики изученных систем

Реагент	Структурная формула	Состав нейтральной формы	pH существования нейтральной формы
4-(2-Пиридилазо)резорцин (ПАР)		H ₂ R	3,5–5,5 ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$)
2-(5-Бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол 5-Br-ПААФ		HR	4–10 ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ нм}$)
2-(3,5-Ди-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол 3,5-ди-Br-ПААФ		HR	3,5–10 ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм}$)

pH изоэлектрической точки pI, равной (по различным данным): 1,4; 1,7; 1,1. Из приведенной диаграммы видно, что область существования катионов MoO_2^{2+} находится при значениях pH не больше 2, а $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ – при значениях pH 1–3. С такими формами катионов ГАС взаимодействуют, находясь в молекулярной (нейтральной) форме (табл. 1) [1].

Однако для приведенных реагентов области существования катионов молибдена и нейтральных форм не совпадают, что делает невозможным образование двухкомпонентных комплексов [3]. При введении третьего компонента (например, гидросиламина (ГА)) область pH существования катионов молибдена, по-видимому, расширяется и образуются кинетически инертные трехкомпонентные комплексы [4].

Самостоятельный интерес представляет степень окисления молибдена до комплексообразования и в смешанолигандном соединении. Хайде и Гофманн [5] установили, что соединения, приготовленные нагреванием молибдата с хлоридом ГА, не содержат молибдена низкой валентности, а их восстановительные свойства должны быть обусловлены присоединением ГА. Анализ показал, что соли имели общую формулу $[(\text{Mo}_2\text{NOH})][(\text{MoO}_4)_9]$, где все атомы молибдена шестивалентны. Не могут быть восстановителями молибдена (VI) и изученные гетероциклические соединения. При разработке титриметрического метода определения чистоты азосоединений установлено [1], что они являются слабыми окислителями и восстанавливаются необратимо до аминов только сильными восстановителями типа хрома (II) ($E^\circ_{\text{Cr(III)/Cr(II)}} = -0,41 \text{ В}$) даже в присутствии цитратов, понижающих этот потенциал (титан (III), имеющий $E^\circ_{\text{Ti(IV)/Ti(III)}} = 0,10 \text{ В}$, в этом случае непригоден). Изучалось восстановление 10^{-4} – 10^{-3} М растворов молибдена (VI) с помощью ГА при нагревании в течение 1 ч [6]. При pH 0,6 появляется желтая окраска,

указывающая на образование молибдена (V), при pH 2 окраска бледно-желтая, а при pH 5 раствор остается бесцветным, т. е. молибден (V) не образуется.

Для направленного синтеза наиболее подходящих по своим химико-аналитическим свойствам органических реагентов необходимо всестороннее изучение влияния заместителей на комплексообразование. Известно, что в случае катионов, склонных к образованию оксоионов, молярные коэффициенты поглощения комплексов (ниже приведены $\times 10^{-4}$) с реагентами, содержащими один и более одноцентровых заместителей с высоким значением параметра кулоновского интеграла (хлор, бром), возрастают [1].

Реагент	Bi (III)	V (V)
ПААФ	3,8	6,0
5-Br-ПААФ	5,8	4,0
3,5-ди-Br-ПААФ	6,6	5,0

В случае с молибденом (VI) изучено комплексообразование с ПАР и 5-Br-ПААФ [3–4], но отсутствуют данные по комплексообразованию с 3,5-ди-Br-ПААФ, химико-аналитические свойства комплекса молибдена (VI) с которым могут оказаться даже лучше, чем с 5-Br-ПААФ.

Другим подходом к улучшению чувствительности определения молибдена может служить разработка новых методов. Для решения поставленной задачи наиболее перспективно использование спектроскопии диффузного отражения и цветометрии.

Экспериментальная часть

Реагенты. Исходный $8,2 \times 10^{-4} \text{ М}$ раствор 3,5-ди-Br-ПААФ готовили по точным навескам реагентов

квалификации «ч.д.а.», раствор разбавляли до метки ДМФА («х.ч.»). Раствор ГА (10%-й) готовили по точной навеске $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ («ч.д.а.»); исходный раствор молибдена (4,8 мг/мл) готовили растворением в воде точной навески $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»); раствор 1 М HCl готовили из фиксанала. Раствор ацетата натрия (0,1 М) готовили по точной навеске из $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»). Остальные растворы: 0,1 М HCl , $2\cdot 10^{-4}$ М Mo (VI) готовили последовательным разбавлением исходных растворов водой. Растворы 3,5-ди-Br-ПААФ ($8,2\cdot 10^{-5}$ М), ГА (10%-й), Mo (VI) ($2\cdot 10^{-5}$ М) готовили ежедневно последовательным разбавлением бидистиллятом, 3,5-ди-Br-ПААФ разбавляли ДМФА. В качестве сорбента применяли силихром С-120 (фракция 0,3–0,5 мм).

Аппаратура. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46 ($l = 1$ см) и фотоколориметре КФК-2 ($l = 1$ см), рН контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 на универсальном иономере ЭВ-74, настроенном по стандартным буферным растворам. При изучении кинетики растворы термостатировали в термостате «*Blok-Term*» (Венгрия). Спектры и коэффициенты диффузного отражения, а также цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектродиметре «*Спектрон*» (Чирчикское ОКБА).

Методика. В градуированные пробирки емкостью 20 мл вводили растворы молибдена(VI), реагента, ГА; с помощью 0,1 М растворов HCl и CH_3COONa создавали рН 4,0–5,2, разбавляли водой до метки, перемешивали, закрывали пробками и нагревали в кипящей водяной бане. После охлаждения растворы при необходимости разбавляли до 20 мл водой и перемешивали, контролировали рН, измеряли оптическую плотность, вводили по 0,3 г соответствующего сорбента, плотно закрывали пробками и взбалтывали вручную в течение 10 мин до достижения равновесия. Отделяли сорбат на воронке со стеклянным фильтром, собирая фильтрат в приемную колбу, измеряли рН фильтрата, переносили сорбат или раствор в кювету – тефлоновую для сорбата, стеклянную для спектрофотометрического исследования ($l = 1$ см); при исследовании цветометрических характеристик растворов использовали кювету с $l = 0,5$ см. Измеряли коэффициент диффузного отражения влажного сорбата или цветометрические характеристики.

При изучении кинетики в мерную колбу емкостью 50 мл вводили растворы молибдена (VI), реагента, ГА, ДМФА (при необходимости), создавали рН 4,0–5,2, разбавляли водой до метки и хорошо перемешивали. В градуированные сухие пробирки для термостата (емкостью 4,0 мл) наливали полученный раствор, закрывали навинчивающимися пробками и нагревали в термостате при фиксированной температуре ($\pm 1^\circ$). Через определенное время пробирку вынимали, помещали в стакан с холодной проточной водой (при охлаждении реакция смешанно-лигандного комплексообразования останавливается), перемешивали и измеряли оптическую плотность.

Расчеты. Коэффициенты диффузного отражения образца (R) и черного стандарта (R_0) при выбранной длине волны пересчитывали в функцию Кубелки–Мунка $F(R_{\frac{\lambda}{2}})$ по уравнению:

$$F(R_{\frac{\lambda}{2}}) = (1 - R)^2/2R, \text{ где } R_{\frac{\lambda}{2}} = R - R_0.$$

Измеряли X, Y, Z – координаты цвета в системе XYZ ; L, A, B – координаты цвета в системе $CIELAB$; x, y, Y – координаты цветности и яркость; L, S, T – светлота, насыщенность, цветовой тон соответственно; DT – цветное различие по цветовому тону; DE, W, G – полное цветное различие, показатель белизны, показатель желтизны соответственно. Вычисляли цветное различие по насыщенности DS : $DS = S_o - S_{oc}$, где S_o – насыщенность образца, S_{oc} – насыщенность образца сравнения; цветное различие по светлоте DL : $DL = L_o - L_{oc}$, где L_o – светлота образца, L_{oc} – светлота образца сравнения.

Результаты и их обсуждение

Спектр реагента и комплекса. Реагент 3,5-ди-Br-ПААФ хорошо растворим в смеси ДМФА–вода, образует раствор красно-оранжевого цвета (рН 3–6). При рН < 0 реагент протонирован по гетероатому азота пиридина и атому азота диэтиламиногруппы, при рН 1,0–3,5 протонирован только по атому азота диэтиламиногруппы, при рН 3,5–10,0 ($\lambda_{\text{max}} = 450$ нм) находится в нейтральной (молекулярной) форме, а при рН > 11 – в диссоциированной по o -оксигруппе форме [1]. Спектр реагента (рис. 2), полученный при рН 4,8 и $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм, хорошо согласуется с литературными данными. С добавлением ГА спектр реагента практически не изменяется. При комплексообразовании изменяется окраска раствора, при рН 4,8 комплекс молибдена с 3,5-ди-Br-ПААФ в присутствии гидроксилamina окрашивается в бордовый цвет ($\lambda_{\text{max}} = 610$ нм), bathochromный сдвиг при комплексообразовании составляет 160 нм. В отсутствие ГА комплекс, как и ожидалось, вообще не образуется, в присутствии ГА полное развитие окраски наблюдается при нагревании на водяной бане в течение 70 мин.

Оптимальный интервал кислотности находится при рН 4,0–5,2, что соответствует области рН существования нейтральных форм реагента, поскольку именно они участвуют в комплексообразовании. При указанных рН оптическая плотность растворов реагентов также практически постоянна и не превышает 20% от оптической плотности растворов комплексов.

По кривым насыщения по реагенту и ГА в бимолекулярных координатах (рис. 3) для комплекса молибден:3,5-ди-Br-ПААФ:ГА рассчитано соотношение

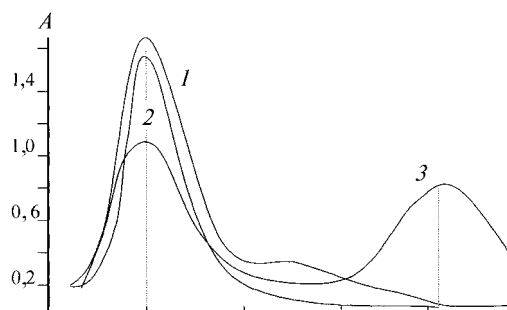


Рис. 2. Спектр реагента (1, 2) и комплекса (3) без ГА (1) и с ГА (2, 3) (рН 4,8; $8,2\cdot 10^{-5}$ М HR; 0,14 М ГА; $2\cdot 10^{-5}$ М Mo (VI))

Т а б л и ц а 2

Спектрофотометрические характеристики комплексов молибдена с гетероциклическими азосоединениями

Реагент (R)	λ_{\max} , нм		$\text{pH}_{\text{опт}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{мин.р.}}$, М	t , мин	Мо:R:ГА	Оптимальное соотношение реагентов в растворе		Коэффициенты	
	H_2R	MoR						молибден:реагент	молибден:ГА	a	$b \cdot 10^{-4}$
ПАР+ГА	420	530	4,6–5,3	2,9	$4 \cdot 10^{-7}$	40	1:1:1	1:5–1:20	1:7000–1:25000	$0,12 \pm 0,02$	$2,9 \pm 0,1$
5-Br-ПААФ+ГА	440	570	4,6–5,3	3,7	$3 \cdot 10^{-7}$	60	1:1:1	1:2–1:10	1:3500–1:10000	$0,25 \pm 0,03$	$3,7 \pm 0,2$
3,5-ди-Br-ПААФ+ГА	450	610	4,0–5,2	3,9	$2 \cdot 10^{-7}$	70	1:1:2	1:7–1:20	1:3000–1:14000	$0,19 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,2$

Примечания. $y = a + bc$, где c_{Mo} – концентрация молибдена (М); y – оптическая плотность.

компонентов, равное 1:1:2. По кривым насыщения вычислены оптимальные молярные соотношения компонентов в реакционной смеси (табл. 2). На кривой насыщения по ГА наблюдается небольшой спад при увеличении количества ГА, что связано, по-видимому, с частичным разрушением реагента гидросиламином.

Градуировочный график строили в оптимальных условиях комплексообразования молибдена с 3,5-ди-Br-ПААФ. Растворы подчиняются закону Бера при содержании молибдена в диапазоне 9,6–48,0 мкг на 20 мл. Данные обработаны методом МНК и представлены в табл. 2, там же приведен рассчитанный по градуировочному графику условный молярный коэффициент светопоглощения комплекса.

Как показано в табл. 2, при комплексообразовании молибдена (VI) с 3,5-ди-Br-ПААФ наблюдается улучшение химико-аналитических характеристик по сравнению с комплексами с ПАР или с 5-Br-ПААФ [3, 4] (выше контрастность комплексообразования, оптимальный интервал pH комплексообразования смещен в более кислую область, выше молярные коэффициенты поглощения).

Итак, 3,5-ди-Br-ПААФ не реакционноспособен по отношению к молибдену (VI), но при введении ГА образуется интенсивно окрашенный комплекс (реакция протекает только при длительном нагревании). Данные по кинетике

комплексообразования и энергии активации позволяют выбрать температурный режим и продолжительность нагревания для улучшения селективности определения.

При исследовании кинетики комплексообразования оптимальные концентрации компонентов выбирали в соответствии с молярным коэффициентом поглощения комплексов и оптимальным интервалом оптических плотностей.

Кинетика комплексообразования. Константы скорости определяли методом Гугенгейма и рассчитывали по формулам

$$\ln [(A_{\infty} - A_0) / (A_{\infty} - A_t)] = f(t, \text{мин}), \text{tg } a = k_{\text{набл}},$$

где A_{∞} – максимальная оптическая плотность, A_0 – оптическая плотность контрольного опыта, A_t – оптическая плотность раствора после нагревания в течение времени t (мин). Максимальное время нагревания составляет 90 мин; погрешность при определении $k_{\text{набл}}$ не превышает 10%. Влияние кислотности изучали в интервале pH, оптимальном для спектрофотометрического определения молибдена (табл. 2) и вблизи него. Полученные результаты приведены в табл. 3 и подтверждают выбранный ранее интервал $\text{pH}_{\text{опт}}$.

Порядки реакции по компонентам приведены в табл. 3: по молибдену псевдопервый определяли при оптимальных концентрациях остальных компонентов; по азосоединению – при оптимальных pH и в избытке ГА (при увеличении концентрации азосоединения константы остаются практически постоянными, возрастает лишь выход окрашенного соединения); по гидросиламину – при увеличении концентрации гидросиламина (во всех системах) получали зависимость константы скорости, имеющую вид кривой насыщения. С одной стороны, это можно объяснить меньшей константой устойчивости по связи (Mo–H₂R)–ГА, но, с другой стороны, не исключено и постепенное изменение ионного состояния молибдена в системе Mo(VI)–ГА при изменении значения $\text{pH}_{\text{опт}}$, обусловленное природой азосоединения.

Термодинамика комплексообразования. Стехиометрические коэффициенты определяли при $\text{pH}_{\text{опт}}$, постоянных

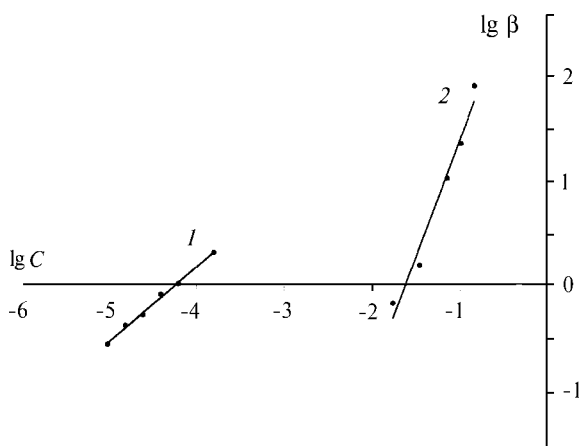


Рис. 3. Обработка кривых насыщения билигарифмическим методом по реагенту (1), по ГА (2) ($\lg B = \lg [A_t / (A_{\text{max}} - A_t)]$)

Т а б л и ц а 3

Наблюдаемые константы скоростей ($k_{\text{набл}}$, мин⁻¹) для системы молибден – 3,5-ди-Вг-ПААФ – ГА при различных условиях (100°)

pH	k	$c_{\text{Мо}}$, М	k	c_{HR} , М	k	$c_{\text{ГА}}$, М	k
2,2	0,013	$5,0 \cdot 10^{-6}$	–	$4,1 \cdot 10^{-6}$	0,043	0,009	0,016
3,7	0,041	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,044	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,048	0,018	0,030
4,3	0,046	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,034	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,043	0,036	0,036
4,8	0,048	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,042	$5,1 \cdot 10^{-5}$	0,043	0,070	0,045
5,3	0,045	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,049	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,040	0,014	0,042
5,6	0,020	–	–	$2,05 \cdot 10^{-5}$	0,044	0,028	0,036

Т а б л и ц а 4

Данные для расчета энергии активации в трехкомпонентных системах

Система	t , °С	T , К	$k_{\text{набл}}$, мин ⁻¹	$\ln k_{\text{набл}}$	$1/T$	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	γ
Мо-ПАР-ГА	60	333	0,036	-3,32	0,00300	33,6	1,5
	70	343	0,038	-3,27	0,00392		
	80	353	0,049	-3,02	0,00283		
	90	363	0,089	-2,42	0,00275		
	100	373	0,110	-2,30	0,00268		
Мо-5-Вг-ПААФ-ГА	60	333	0,0095	-4,66	0,00300	39,8	1,6
	70	343	0,0162	-4,12	0,00292		
	80	353	0,0237	-3,74	0,00289		
	90	363	0,0238	-3,56	0,00275		
	100	373	0,0440	-3,13	0,00268		
Мо-3,5-ди-Вг-ПААФ-ГА	62	335	0,0099	-4,62	0,00299	42,2	1,5
	72	345	0,0107	-4,54	0,00290		
	81	354	0,0128	-4,36	0,00283		
	92	365	0,0294	-3,52	0,00274		
	101	374	0,0460	-3,08	0,00267		

концентрациях молибдена и одного из компонентов и переменной концентрации другого компонента. Кривые имеют вид кривых насыщения. Их обработкой билогарифмическим методом по уравнению

$$K_p \phi = A_i e / [(A_x - A_i)(\phi_{\text{HR}} - A_i)]$$

получено соотношение компонентов 1:1:2, подтверждающее порядки реакции по компонентам при изучении кинетики реакции.

Энергию активации определяли по уравнению Аррениуса $k_{\text{набл}} = A e^{-E_{\text{акт}}/RT}$ в графическом варианте построением зависимости $\ln k_{\text{набл}}$ от $1/T$ и расчетом тангенсов углов наклона (табл. 4).

Для примера в табл. 4 приведены энергии активации для реакций комплексообразования с ПАР и 5-Вг-ПААФ. Энергия активации симбатно возрастает с увеличением времени нагревания, которое необходимо для наиболее полного комплексообразования в ряду ПАР, 5-Вг-ПААФ,

Т а б л и ц а 5

Некоторые характеристики реагентов и комплексов

Реагент	pH	$pK_{o-он}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg K_p'$	$\lg K_p$	$\lg \beta$
ПАР+ГА	4,8	11,9	2,90	4,72	-0,08	11,82
5-Br-ПААФ+ГА	5,0	11,8	3,90	5,11	0,11	11,92
3,5-ди-Br-ПААФ+ГА	4,8	11,3	4,1	3,48	-1,32	10,02

3,5-ди-Br-ПААФ. Аналогично возрастают и скорости реакций комплексообразования.

Константы равновесия и устойчивости вычисляли с учетом билогарифмической обработки кривых насыщения по всем компонентам и констант диссоциации реагентов по *o*-оксигруппам:

$$\lg b = \lg K_p \zeta - n \text{pH} + pK_{o-он}, \text{ где } \lg K_p = \lg K_p \zeta - n \text{pH}.$$

Результаты приведены в табл. 5.

Таким образом, данные о составе комплекса, полученные при спектрофотометрическом исследовании, подтвердились при изучении кинетики и термодинамики этих систем.

На практике (воды, биологические объекты, некоторые почвы) концентрация молибдена часто оказывается слишком низкой для его определения спектрофотометрическим методом. Новые перспективы для снижения предела обнаружения молибдена открывает его концентрирование в виде трехкомпонентных соединений с азореагентами и определение методом спектроскопии диффузного отражения или цветометрии.

Выбор сорбента. Как и в случае с 5-Br-ПААФ, предложили, учитывая общность химической природы, что взаимодействие 3,5-ди-Br-ПААФ с сорбентом будет осуществляться за счет неспецифических взаимодействий (нет групп, способных к ионному обмену) [4], поэтому выбрали незаряженный сорбент силохром С-120.

Спектры диффузного отражения. Для спектра диффузного отражения 3,5-ди-Br-ПААФ характерно значение $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм. Максимум поглощения (минимум отражения) комплекса молибдена (VI) с 3,5-ди-Br-ПААФ в присутствии ГА на С-120 находится при 590 нм. Батохромный сдвиг (140 нм) меньше, чем при спектрофотометрическом определении (рис. 4). Время установления равновесия сорбции составляет 7–10 мин.

Влияние pH на сорбцию изучали при оптимальном времени встряхивания. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH 3,9–5,0. Сравнивая результаты с данными табл. 1, видим, что $\text{pH}_{\text{опт}}$ уже, чем при спектрофотометрическом определении, что объясняется

изменением химических свойств реагентов в растворе и на сорбенте.

Коэффициенты концентрирования при объеме водной фазы 20 мл и массе сорбента 0,3 г не ниже 67. Во всех опытах варьировали объем раствора до сорбции от 10 до 50 мл. Оптимальным оказался объем водной фазы 20–40 мл. Коэффициенты концентрирования нельзя увеличить за счет уменьшения навески сорбента, при навеске менее 0,3 г ухудшается воспроизводимость измерения коэффициентов диффузного отражения.

Диапазон линейности градуировочного графика при сорбции составил 1,9–7,7 мкг молибдена в 20 мл. Результаты обработаны методом наименьших квадратов (табл. 6).

Цветометрические характеристики комплексов в растворах. Перед исследованием цветометрических характеристик комплексов на сорбентах их определяли в растворах. В табл. 5 приведены наиболее перспективные для дальнейшего использования цветометрические характеристики *X*, *B*, *T*, *L*, *S*, *G*.

Влияние pH. При изучении зависимости цветометрических характеристик от pH выяснилось, что практически все они имеют плато в области $\text{pH}_{\text{опт}}$ комплексообразования.

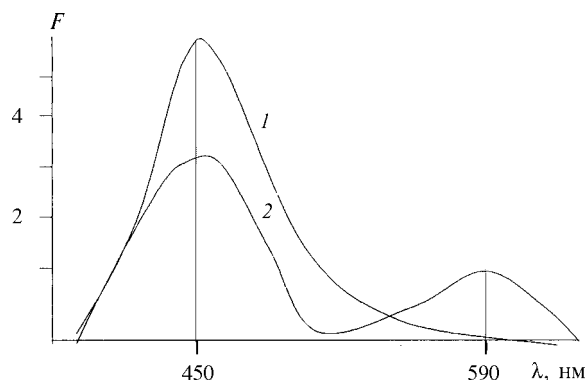


Рис. 4. Спектры диффузного отражения реагента (1) и комплекса (2) с ГА (pH 3,9; $8,2 \cdot 10^{-6}$ М HR; 0,028 М ГА; $8 \cdot 10^{-6}$ М Mo(VI))

Т а б л и ц а 6
Цветометрические характеристики комплекса молибдена (VI) с 3,5-ди-Вг-ПААФ в присутствии гидроксилamina в растворе* и на сорбенте**
 сорбентом С-120

Диапазон линейности градуировочного графика мкг на 20 мл (D_{\max} , нм)	F		$C_{\text{мин}}^F$, М	X	L	B		S	T		G		$C_{\text{мин}}^G$, М
	$a \cdot 10^2$	$b \cdot 10^{-4}$				a	$b \cdot 10^{-6}$		a	$b \cdot 10^{-5}$	a	$b \cdot 10^{-6}$	
9,6–48,0* (610)	1,0±0,2	1,6±0,2	3·10 ⁻⁶	71±2	89,8 ±0,4	57±1	1,7±0,1	57±1	93±5	9,3±0,5	82±5	-2,2±0,3	1·10 ⁻⁷
1,9–7,7** (590)	47±1	46±3	7·10 ⁻⁸	31±4	61±2	49±5	-5,9±0,6	51±4	75±2	29±3	42±2	-9,7±0,8	3·10 ⁻⁸

Примечания. a, b – коэффициенты уравнения градуировочного графика $y = a + bc_{\text{Mo}}$; C_{Mo} – концентрация молибдена (VI), М; y – цветометрическая характеристика или функция Кубелки–Мунка

Цветометрические характеристики комплексов на сорбентах. В соответствии с теорией цветности [4], увеличению светлоты соответствует уменьшение насыщенности, как для растворов, так и для комплексов на сорбентах. Координаты цветности и другие цветовые характеристики оказываются чувствительнее, чем, например, функция Кубелки–Мунка, пределы обнаружения в 2–3 раза ниже (табл. 6).

Таким образом, при образовании в присутствии гидроксилamina трехкомпонентных комплексов молибдена

(VI) с ПАР, 5-Br-ПААФ или 3,5-ди-Br-ПААФ в случае последнего получены наилучшие химико-аналитические характеристики. Показана возможность сорбции комплекса на силихроме С-120 с последующим определением концентрации молибдена (VI) методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Наиболее низкие пределы обнаружения получены при использовании цветометрических характеристик. Однако вследствие кинетической инертности полученных комплексов использование их в тест-методах затруднительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
2. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М., 1979.
3. Кочелаева Г.А., Дегтерев М.Ю., Иванов В.М., Прохорова Г.В., Фигуровская В.Н. // ЖАХ. 1999. 54. № 11. С. 1147.
4. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. // ЖАХ. 2000. 55. № 1. С. 18.
5. Брикун И.К., Козловский М.Т., Никитина Л.В. Гидразин и гидроксилamin и их применение в аналитической химии. Алма-Ата, 1967.
6. Кочелаева Г.А. Спектроскопические и вольтамперометрические методы определения молибдена с использованием адсорбционных эффектов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.

Поступила в редакцию 13.11.01