

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4:54.412.2:542.61

**АЗОСОЕДИНЕНИЯ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ
НА МОЛИБДЕН.
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ
МОЛИБДЕН(VI) – 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИН – ГИДРОКСИЛАМИН**

В.М. Иванов, Г.В. Прохорова, Г.А. Кочелаева

(кафедра аналитической химии)

Спектрофотометрическим и осциллополярграфическим методами исследовано комплексобразование в системе Мо(VI) – 4-(2-пиридилазо)резорцин – гидроксилламин. Установлено, что образуется смешанолигандный комплекс с молярным соотношением компонентов 1:1:1, максимумом светопоглощения при 530 нм и молярным коэффициентом поглощения $2.9 \cdot 10^4$. На осциллополярграмме наблюдаются два пика при -0.38 В (восстановление свободного ПАР) и -0.49 В (восстановление ПАР из комплекса). Пределы обнаружения составляют $4.7 \cdot 10^{-7}$ М, $2.6 \cdot 10^{-7}$ М и $9.4 \cdot 10^{-9}$ М Мо(VI) при спектрофотометрическом, прямом и косвенном осциллополярграфическом определении молибдена соответственно.

Наиболее устойчивой и потому чаще всего используемой в аналитической химии молибдена является степень окисления +6. В зависимости от кислотности среды и присутствия посторонних ионов ионное состояние молибдена может быть представлено разнообразными формами от катионной MoO_2^{2+} до анионной MoO_4^{2-} , поскольку Мо(VI) склонен к координации кислорода и кислородсодержащих соединений. Типичными кислородсодержащими реагентами являются *o, o'*-диоксиазосоединения типа люмогаллиона ИРЕА или магнезона ИРЕА [1] и азопроизводные *o*-диоксибензола (пирокатехина) [2].

Гетероциклические азосоединения (ГАС) являются трехдентатными лигандами, в которых атомы азота азогруппы и кислорода оксигруппы аналогичны таковым в *o, o'*-диоксиазосоединениях, однако в отличие от последних ГАС содержат в качестве третьего донорного атома не кислород оксигруппы, а гетероциклический атом азота, к координации с которым молибден (VI) не расположен.

ГАС широко применяют для определения многих металлов [3], однако сведения об их применении для определения молибдена (VI) ограничены. Так, установлено образование при pH 6–7 смешанолигандного соединения молибдена (VI) с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) в присутствии гидроксиламина (ГА) с соот-

ношением компонентов 1:1:1, максимумом светопоглощения при 530 нм, молярным коэффициентом поглощения $2.75 \cdot 10^4$ и очень маленькой константой устойчивости ($\lg \beta = 4$) [4]. Есть сведения [5] о возникновении каталитических токов в системе Мо(VI)-ПАР в 0.5 М ацетатном буферном растворе (pH 4.74), содержащем NaBrO_3 . Предложена схема каталитического цикла, включающая восстановление Мо(VI) из комплекса с ПАР до Мо(V) и его окисление до Мо(VI) броматом. Однако данная схема не объясняет возможности восстановления ПАР на электроде, а факт образования двухкомпонентного комплекса Мо(VI) – ПАР в литературе до сих пор не подтвержден.

Цель настоящей работы – изучение комплексобразования в системе Мо(VI) – ПАР – ГА и определение химико-аналитических характеристик комплекса.

Экспериментальная часть

Реагенты. Исходный раствор молибдена (4.80 мг/мл) приготовлен из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.» и стандартизован гравиметрически. Использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор ПАР гарантированной чистоты; раствор ГА (100 мг/мл) готовили ежедневно по навеске $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ «ч.д.а». Все реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а», для приготовления растворов использовали деионированную воду.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 ($l = 1$ см), рН контролировали универсальным иономером рН-121 (стеклянный электрод). Электрохимические исследования выполняли на осциллографическом полярографе ПО-5122 (модель 03). В качестве индикаторного электрода применяли ртутный капаящий электрод с периодом капания 5 с, при разомкнутой цепи. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрическое исследование. Методика. В градуированные пробирки емкостью 20 мл вводили растворы молибдена, ПАР, ГА. С помощью 0.1 М растворов HCl и CH₃COONa создавали требуемое значение рН, разбавляли бидистиллятом до метки, перемешивали и нагревали в кипящей водяной бане. После охлаждения растворы разбавляли до 20 мл бидистиллятом, перемешивали, контролировали рН и измеряли оптическую плотность относительно воды. В аналогичных условиях готовили растворы сравнения, измеряли их оптическую плотность, а затем вносили поправку в оптическую плотность растворов комплекса.

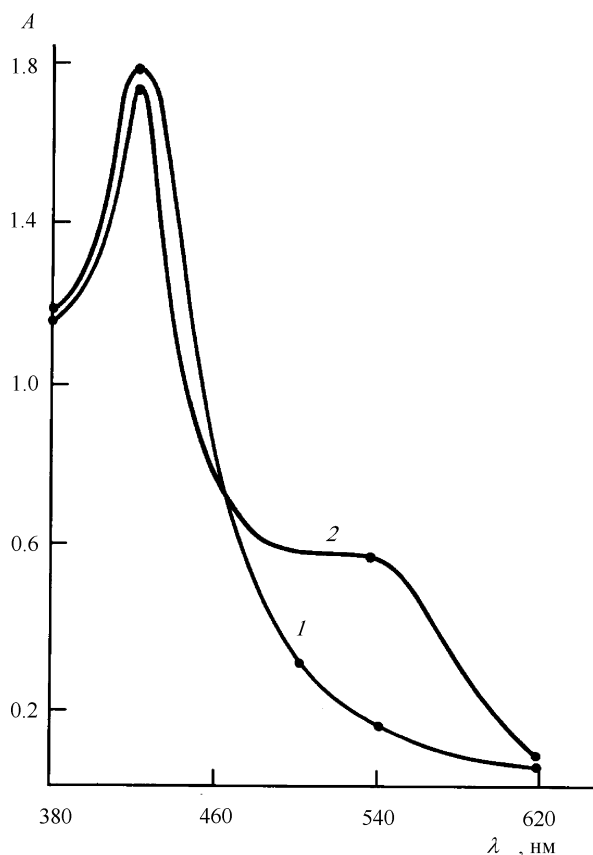


Рис 1. Спектры светопоглощения различных систем при $c_{Mo(VI)} \cdot 10^5$, M: 1 – 0, 2 – 2 (рН 4.9; 0.14 М ГА; $1 \cdot 10^{-4}$ М ПАР)

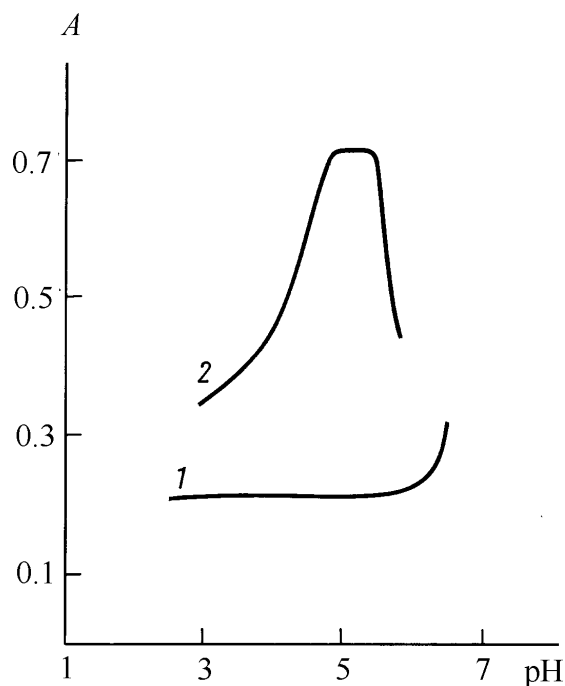


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от рН раствора при $c_{Mo(VI)} \cdot 10^5$, M: 1 – 0, 2 – 2 (рН 4.9; 0.14 М ГА; $1 \cdot 10^{-4}$ М ПАР)

Условия образования комплексов. Растворы ПАР с ГА в оптимальных условиях образования комплекса с Mo(VI) имеют максимум светопоглощения при $\lambda=420$ нм, который при введении Mo(VI) смещается bathochромно и при рН 4.5 – 5.3 имеет широкое плато при $\lambda=480-530$ нм (рис. 1). Оптимальной является длина волны $\lambda=530$ нм, при которой светопоглощение ПАР мало. В дальнейшем оптическую плотность измеряли при 530 нм.

Зависимость оптической плотности от рН приведена на рис. 2, из которого видно, что $pH_{opt}=4.5-5.3$. При этих значениях рН оптическая плотность раствора сравнения практически постоянна, при $pH > 5.4$ оптическая плотность растворов комплекса сильно уменьшается, а оптическая плотность растворов ПАР сильно возрастает вследствие диссоциации *n*-оксигруппы ПАР и bathochромного сдвига максимума светопоглощения ПАР. Оптимальную величину рН 4.5–5.3 создавали с помощью 0.1 М ацетатного буферного раствора.

Реакция комплексообразования на холоде практически не протекает, при нагревании растворов в кипящей воде оптическая плотность уже через 5 мин начинает сильно возрастать и становится постоянной при нагревании в течение 20–45 мин (в дальнейшем растворы нагревали 30 мин).

Для выбора оптимальных концентраций ПАР и ГА строили кривые насыщения при концентрациях

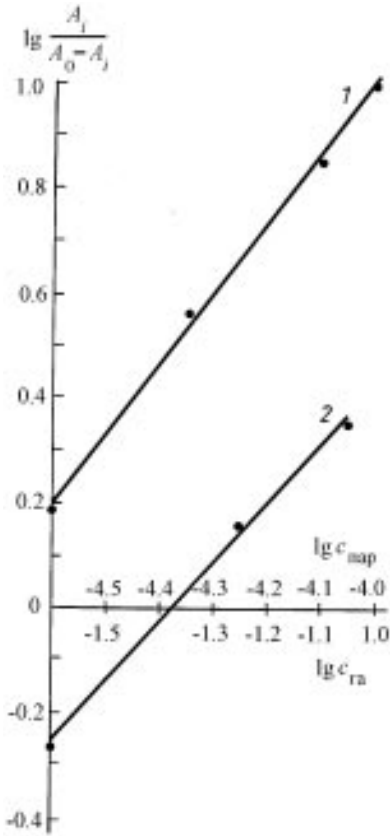


Рис. 3. Обработка кривой насыщения билогарифмическим методом для: 1 – ПАР, 2 – ГА

2.5 · 10⁻⁵ М Мо(VI), 1·10⁻⁴ М ПАР и 0.028–0.196 М ГА или концентрациях 2.0·10⁻⁵ М Мо(VI), 0.14 М ГА и 2.5·10⁻⁵ – 2.5·10⁻⁴ М ПАР. Установлено, что при концентрации молибдена 2.0·10⁻⁵ М оптимальные концентрации равны 1.0·10⁻⁴ М ПАР и 0.14 М ГА, что составляет 5-кратный мольный избыток ПАР и 7000-кратный избыток ГА по отношению к молибдену и одновременно свидетельствует о прочности связи компонентов в комплексе. Кривые насыщения обработаны билогарифмическим методом, из которого найдено соотношение компонентов в комплексе 1:1:1 (рис. 3).

Оптические характеристики комплекса. Уравнения градуировочных графиков получены для растворов с рН 4.9 и рН 5.3 и имеют вид (n=5, P=0.95):

$$A=(2.9\pm 0.1)\cdot 10^4 c + (0.12\pm 0.02) \quad (\text{pH } 4.9),$$

$$A=(3.0\pm 0.6)\cdot 10^4 c + (0.2\pm 0.1) \quad (\text{pH } 5.3).$$

Графики линейны при содержании молибдена 5.0·10⁻⁶–2.5·10⁻⁵ М, молярные коэффициенты поглощения (2.9±0.1)·10⁴ (рН 4.9) и (3.0±0.6)·10⁴ (рН 5.3) практически постоянны, однако воспроизводимость результатов лучше при рН 4.9. Предел обнаружения мо-

либдена рассчитан по 3s-критерию и равен 4.7·10⁻⁷ М (0.045 мкг/мл).

Электрохимические исследования. Методика. Создавали оптимальные условия, найденные спектрофотометрически: рН 4.5–5.3 (ацетатный буферный раствор), время нагревания в кипящей водяной бане 30 мин. Условия регистрации осциллополюрограмм: E_н = -0.2 В, время задержки 5 с, диапазон тока 5, скорость развертки потенциала 1 В/с.

Осциллополюрограммы системы и отдельных её компонентов приведены на рис. 4. Видно, что в оптимальных условиях комплексообразования Мо(VI) неэлектроактивен (кривая 2). На осциллополюрограмме ПАР (кривая 3) наблюдается четкий симметричный пик

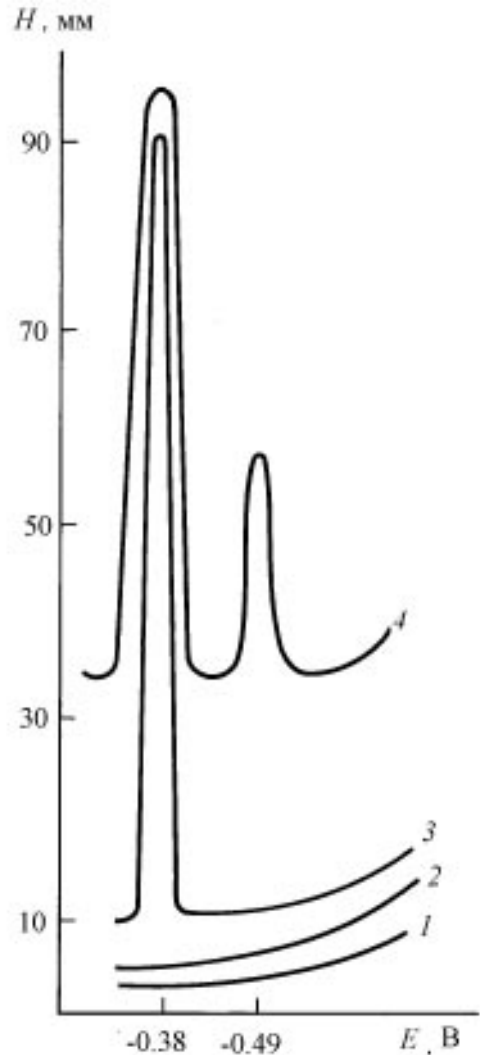


Рис. 4. Осциллополюрограммы отдельных компонентов системы при: c_{ГА}, М: 1, 2 – 0; 3, 4 – 0.14; c_{Мо(VI)}·10⁵, М: 1–3 – 0; 4–2; c_{ПАР}·10⁴, М: 1, 2 – 0; 3, 4 – 1 (рН 4.9)

Коэффициенты уравнения градуировочных графиков $y = bx + a$ для разных условий регистрации высоты пика

Пик, В	c_{Mo}, M	a	b	Условия регистрации			Предел обнаружения, М
				ДТ	τ, c	$V, B/c$	
-0.49	$(0.5-2.5) \cdot 10^{-5}$	2 ± 2	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^6$	5	5	1	$3.2 \cdot 10^{-6}$
-0.38	$(0.5-2.5) \cdot 10^{-5}$	95 ± 1	$-(1.12 \pm 0.02) \cdot 10^6$	5	5	1	$1.9 \cdot 10^{-6}$
-0.49	$(0.5-2.5) \cdot 10^{-6}$	8 ± 1	$(4.6 \pm 0.6) \cdot 10^6$	5	1	0.25	$2.6 \cdot 10^{-7}$
-0.38	$(0.5-2.5) \cdot 10^{-6}$	106 ± 1	$-(1.20 \pm 0.07) \cdot 10^7$	2	2	1	$1.7 \cdot 10^{-7}$
-0.38	$(0.5-2.5) \cdot 10^{-7}$	102 ± 1	$-(1.06 \pm 0.06) \cdot 10^8$	0.3	2	0.5	$9.4 \cdot 10^{-9}$

при -0.38 В, высота которого линейно растет с повышением концентрации ПАР:

$c_{\text{ПАР}} \cdot 10^5, \text{ М}$	5.0	7.5	10.0
$H, \text{ мм } (-0.38 \text{ В})$	40	60	80

и два плохо воспроизводимых, маленьких несимметричных пика при -0.72 и -0.92 В. В дальнейшем осциллополюграммы регистрировали в интервале развертки потенциала от -0.2 до -0.7 В и рассматривали только пик при -0.38 В, обусловленный восстановлением ПАР. При введении ГА (кривая 4) потенциал и высота пика при -0.38 В не изменяются. На осциллополюграмме системы Мо(VI) – ПАР – ГА (кривая 5) появляется новый симметричный пик при -0.49 В, высота которого растет с повышением концентрации Мо(VI). Одновременно наблюдается пропорциональное снижение высоты пика при -0.38 В, в результате чего сумма высот этих пиков сохраняется постоянной.

$c_{\text{ПАР}} \cdot 10^6, \text{ М}$	5	10	15	20	25
$H, \text{ мм } (-0.38 \text{ В})$	74	70	65	59	55
$H, \text{ мм } (-0.49 \text{ В})$	8	13	18	23	28
Сумма	82	83	83	82	83

Зависимость высоты пика при -0.49 В от концентрации ПАР изучали при постоянных концентрациях 0.14 М ГА, $2.0 \cdot 10^{-5}$ М Мо(VI) и переменной концентрации от $2.5 \cdot 10^{-5}$ М до $2.0 \cdot 10^{-4}$ М ПАР, при этом соотношение ПАР:Мо(VI) изменялось от 1:5 до 30:1. При изучении влияния концентрации ГА ее значения варьировали в диапазоне 0.05 – 0.6 М, а концентрации ПАР ($1.0 \cdot 10^{-4}$ М) и Мо(VI) ($2.0 \cdot 10^{-5}$ М) сохраняли постоянными. Оказалось, что оптимальные концентрации компонентов, найденные осциллополюграфически, совпадают с концентрациями, найденными спектрофотометрически.

Природа предельных токов. Изучение зависимости высот пиков при -0.38 и -0.49 В от скорости развертки потенциала (0.5 – 2.0) В/с показало, что высоты обоих пиков растут. Тангенс угла наклона в обоих случаях одинаков и равен 0.6 , что характерно для диффузион-

ных процессов, осложненных адсорбцией деполяризатора. Известна склонность азотсодержащих органических соединений адсорбироваться на поверхности ртутного электрода. Электрокапиллярные кривые, полученные при pH 6.9 на фоне 0.1 М K_2SO_4 и концентрациях ПАР от $5.0 \cdot 10^{-5}$ М до $8.0 \cdot 10^{-5}$ М, подтверждают адсорбцию ПАР на электроде. На это же указывает и отсутствие зависимости высот пиков от диэлектрической проницаемости среды при изменении содержания ацетона от 1 до 25 об.%.

Циклические вольтамперограммы системы Мо(VI) – ПАР – ГА, а также вид зависимости h_a/h_k (h_a – высота анодного пика, h_k – высота катодного пика) от скорости развертки потенциала для пиков ПАР (-0.38 В) и комплекса (-0.49 В) указывают на то, что электродный процесс при -0.49 В более обратим: отношение $h_a/h_k \approx 1$ и в меньшей степени зависит от скорости развертки потенциала.

Линейная зависимость высоты пика восстановления ПАР из комплекса при -0.49 В и свободного ПАР при -0.38 В от концентрации Мо(VI) дает возможность как прямого, так и косвенного определения Мо(VI). Уравнения градуировочных графиков для различных диапазонов концентраций Мо(VI) и ПАР приведены в таблице.

Предел обнаружения молибдена при измерении высоты пика при -0.38 и -0.49 В составляет $9.4 \cdot 10^{-9}$ и $2.6 \cdot 10^{-7}$ М соответственно, т.е. чувствительность косвенного осциллополюграфического метода определения молибдена выше чувствительности как прямого осциллополюграфического, так и спектрофотометрического методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФНИ, грант 96.03.-32371а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.М., Рыбаков А.В., Фигуровская В.Н., Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1997. **38**. С. 345
2. Загрузина А.Н., Иванов В.М., Бусев А.И. // ЖАХ. 1978. **33**. С. 2395.
3. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
4. Lassner E., Puschel R., Katzengruber K., Schedle H.// Microchim. acta. 1969. P. 134.
5. Hong-Bin He, Kok-Siong Siow, Hua Chi. //Anal. Chim. Acta. 1995. **29**. P. 73.