

УДК 54.412.2:543.4

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЛЬФРАМА(VI) И ВАНАДИЯ(V) С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.М. Мамедова, В.М. Иванов, С.А. Ахмедов

*(кафедра аналитической химии)*

**В присутствии катионогенного и неионогенного поверхностно-активных веществ фотометрическим и цветометрическим методами изучено комплексобразование вольфрама(VI) и ванадия(V) с пирогаллоловым красным (ПК) и бромпирогаллоловым красным (БПК). Найдены оптимальные условия образования комплексов и стехиометрия компонентов. Определены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций комплексов W(VI) и V(V) с ПК и БПК в присутствии бромида цетилпиридиния и ОП-7.**

Для определения низких содержаний вольфрама и ванадия фотометрический метод является наиболее перспективным из существующих аналитических методов. В качестве органических реагентов в этом методе используют реагенты различных классов, в том числе и трифенилметанового [1, 2]. Ранее нами были изучены комплексы Mo(VI), Cu(II) и Ti(IV) с двумя представителями трифенилметановых красителей – пирогаллоловым красным (ПК) и бромпирогаллоловым красным (БПК) [3, 4]. Рядом авторов изучено взаимодействие вольфрама и ванадия с ПК и БПК [5–8]. Большой аналитический интерес представляет комплексобразование этих металлов с ПК и БПК в присутствии третьего компонента, в роли которого могут быть поверхностно-активные вещества (ПАВ) или амины [9–16]. Для фотометрического определения элементов наиболее эффективно применять ПК и БПК в присутствии катионных ПАВ, потому что реакция комплексобразования сдвигается в кислую область, становится более контрастной и чувствительной.

Триоксифлуороны (ТОФ), к которым относятся ПК и БПК, реагируют с V(III), V(IV) и V(V), причем кривые светопоглощения их комплексов практически совпадают. Кроме того, ТОФ могут окислить V(III) и V(IV) до V(V), который и реагирует с избытком реактива. Поэтому мы изучали взаимодействие ПК и БПК с V(V). В данной работе обсуждены результаты исследования взаимодействия вольфрама(VI) и ванадия(V) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присут-

ствии катионного ПАВ (КПАВ) бромида цетилпиридиния (ЦП) и неионогенного ПАВ (НПАВ) ОП-7 традиционными фотометрическими и сравнительно новым цветометрическим методами.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** Использовали раствор вольфрама(VI) (1,00 мг/мл), приготовленный по точной навеске из  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  “х.ч.” и стандартный раствор ванадия(V) (1,00 мг/мл) (ГСО 7774-2000). Растворы ПК и БПК ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) («Хемапол») готовили растворением точных навесок реагентов в этаноле. Растворы ОП-7 и ЦП ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) готовили растворением навесок в воде (растворы более низких концентраций готовили последующим разбавлением). Для создания и поддержания pH использовали смесь кислот (0,02 М по  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) с рассчитанной ионной силой, а также растворы HCl и NaOH. Все результаты были получены при постоянной ионной силе (NaCl). Все реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

**Аппаратура.** Спектры пропускания и цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектродиметре «Спектротон» (ОКБА «Химваوماتика», Чирчик),  $l = 0,5$  см. Использовали следующие цветометрические функции:  $X, Y, Z$  – координаты цвета в системе XYZ;  $L, A, B$  – координаты цвета в системе CIELAB;  $L, S, T$  – светлоту, насыщенность и цветовой тон соответственно;  $W$  – показатель белизны и  $G$  – показатель желтизны. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре “Shimadzu-2201” ( $l = 1$  см), pH контролировали на универ-

сальном иономере ЭВ-74 стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

**Методика.** В мерные колбы емкостью 25 мл вводили растворы реагентов и ПАВ, создавали рН и определенную ионную силу (в области рН 0,6–9,0), вводили необходимое количество раствора вольфрама или ванадия, перемешивали, контролировали рН и измеряли аналитический сигнал (оптическую плотность, пропускание и цветометрические функции). Важно отметить необходимость соблюдения последовательности сливания растворов в случае четырехкомпонентных комплексов (НПАВ следует вводить до КПАВ).

**Расчеты.** Молярные коэффициенты поглощения комплексов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы "Origin 6.0" при рН их максимального выхода. Молярные коэффициенты цветометрических функций рассчитывали по аналогии с молярными коэффициентами поглощения, относя сигнал соответствующей функции к молярной концентрации металла в диапазоне линейности функции при переменной концентрации металла. Сигнал функции измеряли при  $l = 0,5$  см и не пересчитывали на  $l = 1$  см, поскольку связь толщины слоя с сигналом не установлена.

### Обсуждение результатов

**Спектры поглощения.** Взаимодействие вольфрама(VI) и ванадия(V) с ПК и БПК без какого-либо третьего компонента не представляет аналитического интереса для фотометрического определения элементов [12]. Это связано с тем, что максимумы спектров поглощения комплексов этих металлов с ПК и БПК практически совпадают с максимумами на спектрах поглощения самих реагентов, что является особенностью взаимодействия 3,4,5-триоксифлуоронов (ТОФ) с ионами металлов. То же самое можно увидеть и на спектрах поглощения, представленных на рис. 1, 2. Поэтому комплексообразование вольфрама и ванадия с ПК и БПК в отсутствие ПАВ мы не изучали.

Вольфрам(VI) образует в растворах комплекс с ПК и БПК в присутствии ПАВ при рН 1,0–2,5 и 1 М HCl–рН 1,0 соответственно. Максимумы поглощения при этом смещаются батохромно: на 140 и 135 нм соответственно для комплексов ПК и БПК в присутствии ЦП, и на 130 и 145 нм соответственно для комплексов ПК и БПК в присутствии ЦП и ОП-7. Ванадий(V) в растворах реагирует с ПК и

БПК в присутствии ПАВ, образуя комплексы при рН 1,5–3,8 и 1,3–2,2 соответственно. С ПК ванадий образует комплекс с максимумом при 575 нм в присутствии ЦП и при 570 нм в присутствии ЦП и ОП-7, а с БПК – при 610 нм в присутствии ЦП и при 580 нм в присутствии ЦП и ОП-7, при этом  $\Delta\lambda$  составила от 100 до 170 нм для комплексов разного состава.

Спектры поглощения комплексов вольфрама(VI) и ванадия(V) с ПК и БПК в присутствии и в отсут-

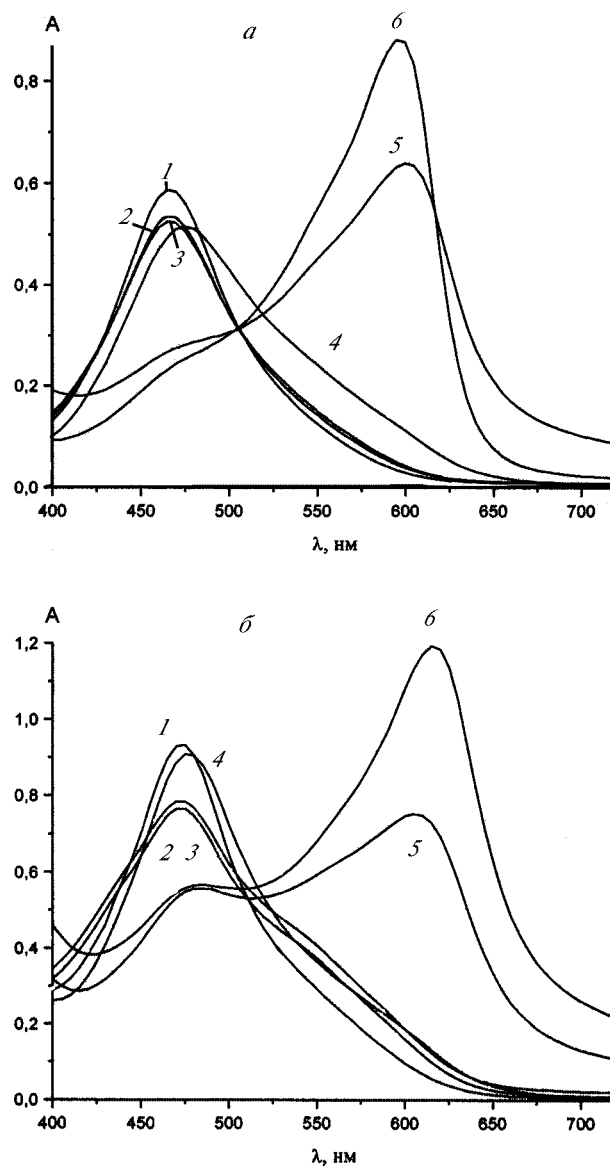


Рис. 1. Спектры ПК и БПК и их комплексов с W(VI) в присутствии и в отсутствие ПАВ;  $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = c(\text{ОП-7}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $c(\text{ЦП}) = 8,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $c(\text{W}) = 2,8 \cdot 10^{-5}$  М; 1,6 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 1$  см; а: 1 – ПК; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–ОП-7–ЦП; 4 – ПК–W; 5 – ПК–W–ЦП; 6 – ПК–W–ОП-7–ЦП; рН 1,7–1,8; б: 1 – БПК; 2 – БПК–ЦП; 3 – БПК–ОП-7–ЦП; 4 – БПК–W; 5 – БПК–W–ЦП; 6 – БПК–W–ОП-7–ЦП; 1 М HCl

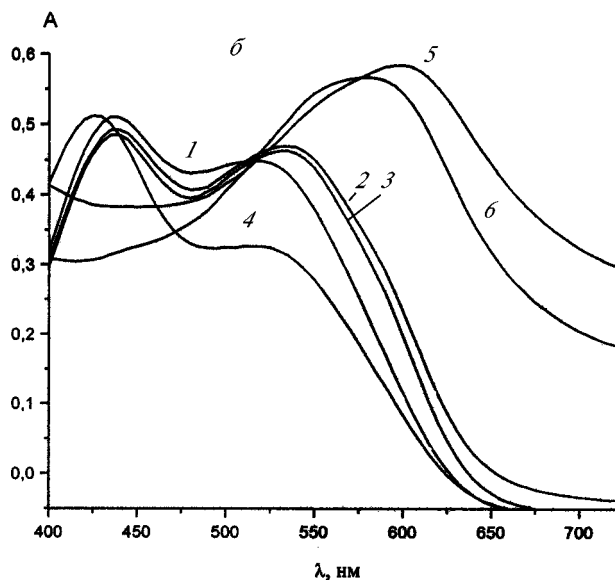
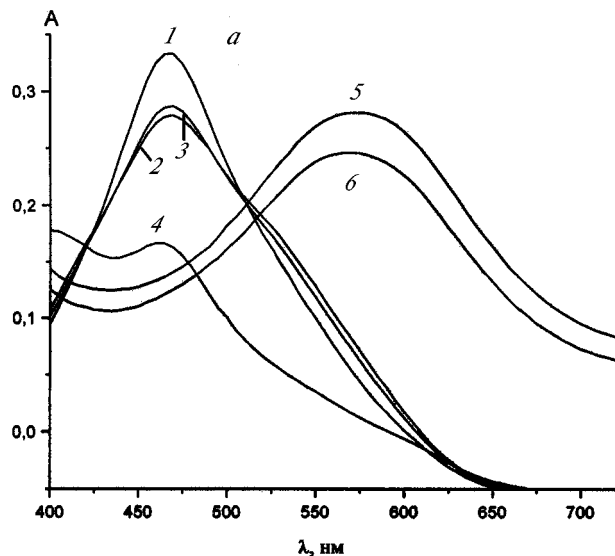


Рис. 2. Спектры ПК и БПК и их комплексов с V(V) в присутствии и в отсутствие ПАВ;  $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = c(\text{ОП-7}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  $c(\text{ЦП}) = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  $c(\text{V}) = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ; 1,6 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 1 \text{ см}$ ; а: 1 – ПК; 2 – ПК–ЦП; 3 – ПК–ОП-7–ЦП; 4 – ПК–V; 5 – ПК–V–ЦП; 6 – ПК–V–ОП-7–ЦП; pH 2,2–2,3; б: 1 – БПК; 2 – БПК–ЦП; 3 – БПК–ОП-7–ЦП; 4 – БПК–V; 5 – БПК–V–ЦП; 6 – БПК–V–ОП-7–ЦП; pH 1,4–1,5

ствие КПАВ и смеси КПАВ и НПАВ приведены на рис. 1, 2, а все данные о спектрофотометрических характеристиках комплексов приведены в табл. 1, 2. Дальнейшие измерения проводили при найденных максимумах поглощения комплексов.

**Влияние pH.** Полученные зависимости оптической плотности растворов комплексов W(VI) и V(V) с ПК и БПК в присутствии ЦП от pH при ионной силе 0,2 приведены на рис. 3, 4.

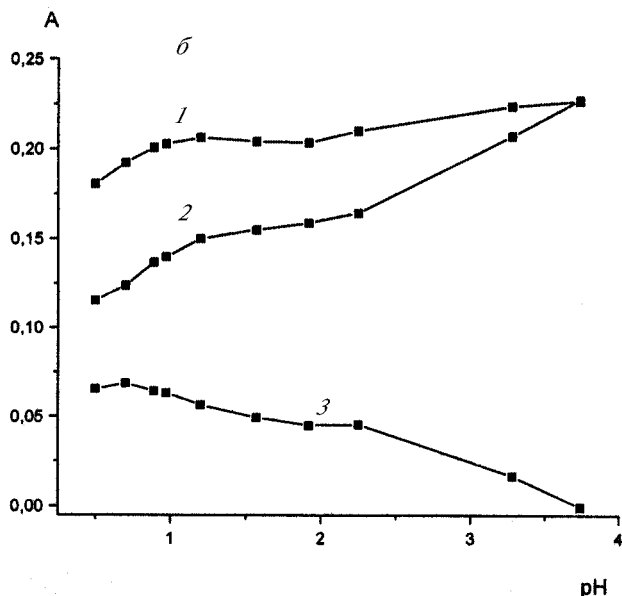
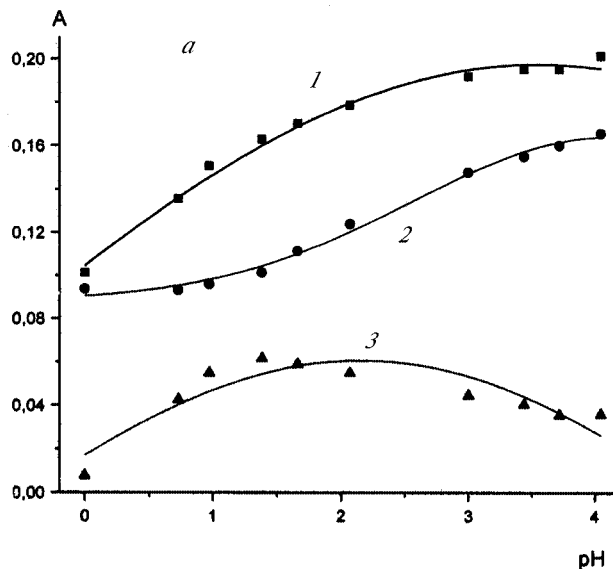


Рис. 3. pH-кривые для комплексов W(VI) с ПК(а) и БПК(б) в присутствии ЦП;  $c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = c(\text{ЦП}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  $c(\text{W}) = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5 \text{ см}$ ; а: 1 – ПК–V; 2 – ПК; 3 – ПК–V относительно ПК;  $\lambda = 590 \text{ нм}$ ; б: 1 – БПК–V; 2 – БПК; 3 – БПК–V относительно БПК;  $\lambda = 590 \text{ нм}$

Оптическая плотность комплексов вольфрама (VI) с ПК и БПК в присутствии ПАВ максимальна и постоянна в области pH 1,6–1,7 и 1 М HCl соответственно. Комплексы ванадия(V) с ПК и БПК в присутствии ПАВ максимально образуются при pH 2,0–3,0 и 1,3–2,1 соответственно. Дальнейшие исследования проводили при меньших значениях установленных пределов pH, чтобы избежать возможного влияния светопоглощения

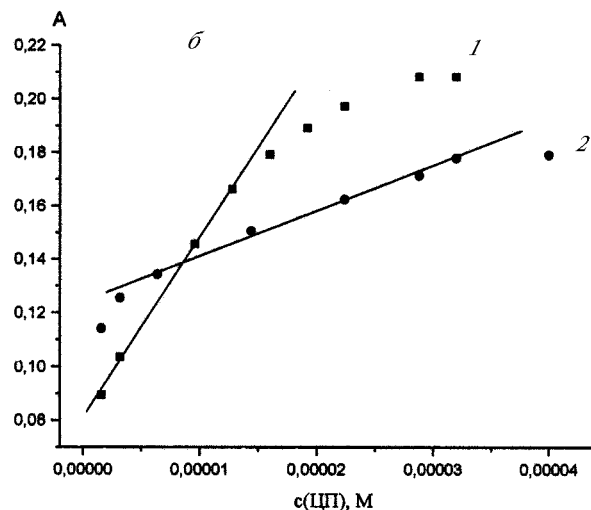
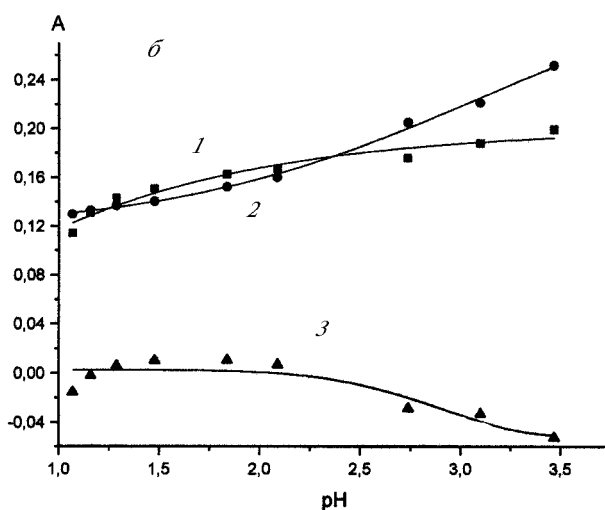
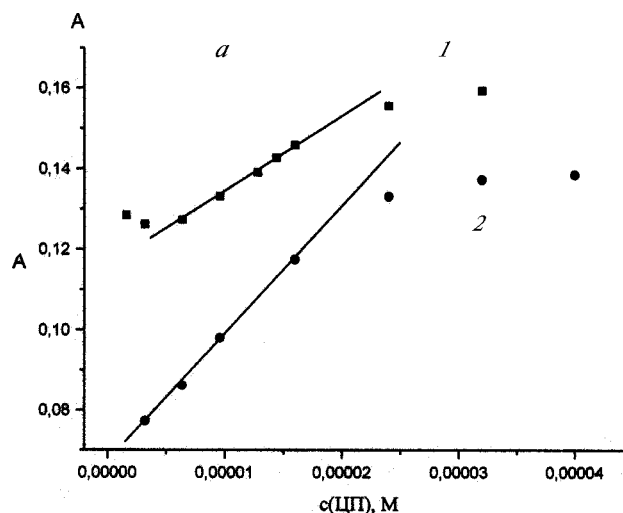
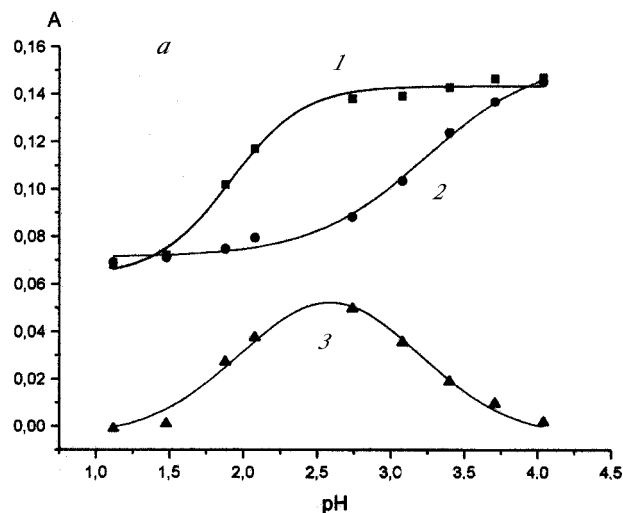


Рис. 4. pH-кривые для комплексов V(V) с ПК(a) и BPK(б) в присутствии ЦП;  $c(V) = c(ПК) = c(БПК) = c(ЦП) = 1,6 \cdot 10^{-5}$  М; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5$  см; а: 1 – ПК–V; 2 – ПК; 3 – ПК–V относительно ПК;  $\lambda = 580$  нм; б: 1 – BPK–V; 2 – BPK; 3 – BPK–V относительно BPK;  $\lambda = 580$  нм

Рис. 5. Влияние ЦП на взаимодействие W(VI) [1] и V(V) [2] с ПК (a) и BPK(б);  $c(ПК) = c(БПК) = c(W) = c(V) = 1,6 \cdot 10^{-5}$  М; 3,2 об.% этанола;  $l = 0,2$ ;  $l = 0,5$  см pH: ПК–W – 1,6, ПК–V – 2,2, BPK–W – 1 М HCl, BPK–V – 1,9

ассоциатов реагентов с ЦП на светопоглощение комплексов.

**Влияние времени.** Комплекс вольфрама с ПК в присутствии ЦП в оптимальных условиях образуется через 20 мин после сливания растворов и устойчив в течение 3 ч, затем оптическая плотность постепенно падает, а через сутки на дне посуды образуется мало растворимый хлопьевидный осадок синего цвета. Комплекс вольфрама с BPK образуется через 10 мин (он устойчив в течение нескольких часов и через сутки также образует осадок). Ванадий(V) образует комплекс с ПК и BPK в присутствии ЦП быстрее, чем вольфрам, устойчив несколько часов, а на следующие сутки образует оса-

док. Четырехкомпонентные комплексы более устойчивы и сохраняют окраску в течение недели. Важно отметить необходимость соблюдения последовательности сливания растворов в случае четырехкомпонентных комплексов: НПАВ следует вводить до КПАВ.

**Стехиометрия компонентов в комплексах.** Методом изомолярных серий [13] определено соотношение металла к реагенту в комплексах W(VI) и V(V) с ПК и BPK в присутствии ЦП при значениях pH, максимальных для их образования. Для комплексов обоих реагентов в присутствии ЦП получено соотношение Me:R=1:1. Из сравнения спектров поглощения реагентов в отсутствие и в присутствии

Т а б л и ц а 1

**Спектрофотометрические характеристики комплексов вольфрама(VI) с ПК и БПК**

Комплекс	pH	$\lambda_{\text{макс}}^R$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{MeR}}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\epsilon^{\text{MeR}} \cdot 10^{-4}$ ( $n = 10$ )	Подчинение закону Бера, М
ПК–W–ЦП	1,6–1,7	470	610	140	1,02±0,01	8,0·10 <sup>-7</sup> – 9,6·10 <sup>-6</sup>
ПК–W–ОП-7–ЦП	1,6–1,7	470	600	130	0,96±0,01	8,0·10 <sup>-7</sup> – 1,3·10 <sup>-5</sup>
БПК–W–ЦП	1М HCl	475	610	135	3,26±0,11	4,0·10 <sup>-7</sup> – 6,4·10 <sup>-6</sup>
БПК–W–ОП-7–ЦП	1М HCl	475	620	145	3,58±0,08	4,0·10 <sup>-7</sup> – 7,2·10 <sup>-6</sup>

Т а б л и ц а 2

**Спектрофотометрические характеристики комплексов ванадия(V) с ПК и БПК**

Комплекс	pH	$\lambda_{\text{макс}}^R$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{MeR}}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\epsilon^{\text{MeR}} \cdot 10^{-4}$ ( $n = 10$ )	Подчинение закону Бера, М
ПК–V–ЦП	2,0–3,0	470	575	105	1,18±0,02	4,0·10 <sup>-7</sup> – 8,0·10 <sup>-6</sup>
ПК–V–ОП-7–ЦП	2,0–3,0	470	570	100	0,86±0,03	4,0·10 <sup>-7</sup> – 8,0·10 <sup>-6</sup>
БПК–V–ЦП	1,3–2,1	440	610	170	1,24±0,05	4,0·10 <sup>-7</sup> – 3,2·10 <sup>-6</sup>
БПК–V–ОП-7–ЦП	1,3–2,1	440	580	140	1,97±0,14	4,0·10 <sup>-7</sup> – 3,2·10 <sup>-6</sup>

ЦП видно, что присутствие ПАВ не влияет на соотношение Me:R.

Далее для комплексов обоих металлов мы использовали стехиометричную к реагенту концентрацию ЦП, т.е. Me:R:ЦП=1:1:1.

**Оптические и цветометрические характеристики.** При оптимальных условиях комплексообразования (содержание этанола 3,2 об.%) определены молярные коэффициенты поглощения (МКП) комплексов W(VI) и V(V) с каждым реагентом в присутствии ЦП или смеси ЦП и ОП-7 (табл. 1, 2). Видно, что чувствительность комплекса W(VI) с БПК в присутствии ПАВ в 3 с лишним раза больше, чем комплекса W(VI) с ПК, а комплекс БПК–V(V)–ЦП не намного чувствительнее комплекса ПК–V(V)–ЦП. Закон Бера для каждого комплекса соблюдается в разных интервалах концентрации металлов.

Нами вычислены молярные коэффициенты цветометрических функций (МКЦ) для комплексов ПК и

БПК с обоими металлами в присутствии КПАВ или его смеси с НПАВ (табл. 3, 4). Полученные коэффициенты даны для концентраций металлов, указанных в табл. 1, 2. По ним видно, что модуль МПЦ на два, а иногда и на три порядка выше МКП.

Последовательность увеличения модулей функций у комплексов металлов с ПК и БПК примерно одинаковая:

W–ПК–ЦП: Z < L < W < Y < X < S < B < G < T

W–ПК–ОП-7–ЦП: A < L < Z < W < X < Y < B < S < G

W–БПК–ЦП: L, W < S < A < B < Y < Z < X < G < T

W–БПК–ОП-7–ЦП: L < W < A < B < S < Y < X < G < T

V–ПК–ЦП: A < L < W < Y < X < Z < S < B < G < T

V–ПК–ОП-7–ЦП: A < L < Y < W < X < S < Z < B < G < T

V–БПК–ЦП: A < L < Z < S < B < Y < X < G < T

V–БПК–ОП-7–ЦП: W < A < Z < L < S < B < Y < X < G < T

**Влияние концентрации КПАВ на комплексообразование.** Изучена зависимость комплексообразования вольфрама(VI) и ванадия(V) с ПК и БПК от

Т а б л и ц а 3

Молярные коэффициенты цветометрических функций (МКЦ·10<sup>-5</sup>) комплексов вольфрама(VI) с ПК и БПК (*l*=0,5 см, *n*=10)

Комплекс	pH	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W	G
ПК-W-ЦП	1,6-1,7	-9,12±0,35	-8,97±0,42	3,33±0,09	-4,00±0,21	-	-9,64±0,25	-9,39±0,13	33,58±0,27	5,75±0,35	-16,49±0,8
ПК-W-ОП-7-ЦП	1,6-1,7	-6,94±0,16	-8,09±0,13	4,81±0,05	-3,66±0,07	1,77±0,06	-9,65±0,27	-9,73±0,22	-	5,78±0,18	-16,47±0,3
БПК-W-ЦП	1 M HCl	-19,03±0,50	-14,78±0,48	15,37±1,11	-6,19±0,24	-9,75±0,16	-11,72±0,32	6,62±0,18	141,87±3,84	-6,19±0,23	-29,35±0,4
БПК-W-ОП-7-ЦП	1 M HCl	-20,30±0,32	-15,61±0,22	-	-6,82±0,06	-12,63±0,33	-13,78±0,05	15,40±0,14	182,76±0,31	-8,10±0,29	-39,25±0,6

Т а б л и ц а 4

Молярные коэффициенты цветометрических функций (МКЦ·10<sup>-5</sup>) комплексов ванадия(V) с ПК и БПК (*l*=0,5 см, *n*=10)

Комплекс	pH	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W	G
ПК-V-ЦП	2,0-3,0	-5,98±0,13	-5,58±0,42	6,15±0,17	-2,43±0,07	-1,19±0,05	-8,06±0,26	-7,46±0,17	50,24±2,14	4,61±0,22	-15,85±0,39
ПК-V-ОП-7-ЦП	2,0-3,0	-3,78±0,10	-3,36±0,10	6,39±0,23	-1,47±0,04	-1,06±0,03	-6,56±0,24	-6,30±0,14	37,07±2,31	3,67±0,16	-12,81±0,44
БПК-V-ЦП	1,3-2,1	-8,64±0,55	-7,88±0,43	3,79±0,11	-3,51±0,18	-2,90±0,05	-5,92±0,22	-4,84±0,24	52,14±0,80	-	-11,73±0,40
БПК-V-ОП-7-ЦП	1,3-2,1	-13,32±1,15	-13,11±1,24	4,00±0,45	-5,94±0,54	-2,56±0,11	-9,45±0,49	-8,33±0,61	87,18±3,76	-1,79±0,12	-18,90±0,81

концентрации КПАВ (рис. 5). Видно, что для комплексов с ПК линейность наблюдается от минимальной концентрации ЦП до молярной концентрации реагента. При комплексообразовании с БПК для вольфрама зависимость линейна до молярной кон-

центрации реагента, а для ванадия – до двукратного избытка относительно реагента. Это представляет интерес для прикладных целей – можно использовать комплексы W(VI) и V(V) с ПК и БПК для определения ЦП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02 – 03 – 33171).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М., 1976.
2. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. М., 1981.
3. Иванов В.М., Мамедова А.М., Ахмедов С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2003. **44**. №4. С. 253.
4. Иванов В.М., Мамедова А.М., Ахмедов С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2003. **44**. С. 304.
5. Григорьева М.Ф., Осмонова А.Т. // Вестн. С.-Пб. ун-та. Сер. 4. Физика-химия. 1992. №3. С. 103.
6. Григорьева М.Ф., Осмонова А.Т. // Вестн. С.-Пб. ун-та. Сер. 4. Физика-химия. 1993. №3. С. 113.
7. Mushran S.P., Prakash Om, Awasthi J.N. // Microchem. J. 1969, **14**. №1. С. 29.
8. Григорьева М.Ф., Церковницкая И.А. Инструментальные и химические методы анализа. Л., 1973.
9. Андреева И.Ю., Лебедева Л.И., Кавелина Г.Л. // ЖАХ. 1982. **37**. №12. С. 2202.
10. Mori Itsuo, Fujita Yoshikazu, Kamata Yoshiyuki, Maeyama Masako, Enoki Takchisa // Bunseki kagaku. Jap. Anal. 1980. **29**. №9. Р. 638. РЖХим. 1981. №4. 4Г138.
11. Deguchi Masakazu, Mamiya Takeo // Bunseki kagaku. Yap. Anal. 1976. **25**. № 1. Р. 60. РЖХим. 1976. №16. 16Г167.
12. Назаренко В.А., Вещикова Н.А., Новоселова М.М. и др. // ЖАХ. 1984. **39**. №12. С. 2151.
13. Shijo Yoshio, Takeuchi Tsugio // Bunseki kagaku. Jap. Anal. 1973. **22**. № 10. С. 1341.
14. Гамбаров Д.Г., Халилова Ф.Г. / Всероссийская конференция Актуальные проблемы аналитич. химии. М., 11–15 марта, 2002. Тез. докладов. Т. 2. М. 2002. С. 242.
15. Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. // Anal. Chim. Acta. 1994. **297**. №3. Р. 453.
16. Антонович В.П., Новоселова М.М., Назаренко В.А. // ЖАХ. 1984. **39**. №7. С. 1157.
17. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., 1986.

Поступила в редакцию 10.10.03

## INTERACTION OF TUNGSTEN(VI) AND VANADIUM(V) WITH PYROGALLOL RED AND BROMOPYROGALLOL RED IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

A. M. Mamedova, V. M. Ivanov, S. A. Akhmedov

(Division of Analytical Chemistry)

Complexation of tungsten(VI) and vanadium(V) with pyrogallol red (PR) and bromopyrogallol red (BPR) in the presence cationic and nonionic surfactants were studied by spectrophotometric and colorimetric methods. Optimal conditions for the complexation and stoichiometry were obtained. Molar absorption coefficients and molar chromaticity functions coefficients of the complexes W(VI) and V(V) with PR and BPR were determined in the presence of cetylpyridinium bromide and OP-7.