

УДК 543.4:542.61:546.87

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА (III) С 2,3,4-ТРИГИДРОКСИ-4'-СУЛЬФОАЗОБЕНЗОЛОМ

© Х. Д. Нагиев, Р. А. Алиева, Дж. А. Алекберов, Ф. М. Чырагов, У. А. Гюллярли¹*Статья поступила 18 июля 2014 г.*

Исследовано комплексообразование висмута (III) с 2,3,4-тригидрокси-4'-сульфоазобензолом в присутствии и в отсутствие неионного поверхностно-активного вещества — тритона X-114. Установлено, что в кислой среде при pH 2,5 – 3,0 образуется разнолигандный комплекс с максимальным светопоглощением при $\lambda = 464$ нм. Найдены оптимальные условия образования и вычислены основные спектрофотометрические характеристики бинарного и разнолигандного комплексов висмута (III). Разработана новая чувствительная и высокоселективная методика определения висмута в лекарственных препаратах и в стандартных образцах сплавов на основе меди.

Ключевые слова: висмут; спектрофотометрия; 2,3,4-тригидрокси-4'-сульфоазобензол; тритон X-114.

В аналитической химии висмута наиболее важны его окрашенные комплексы с серосодержащими органическими реагентами и галогенидные комплексы [1 – 6]. Методики определения Bi (III) с использованием этих комплексов характеризуются невысокой избирательностью и значительной продолжительностью анализа в связи с необходимостью предварительного отделения большинства элементов, сопутствующих висмуту в природных и промышленных объектах. Предложены также методики избирательного спектрофотометрического определения микроколичеств висмута в сложных объектах с применением О- и N-содержащих органических реагентов [7 – 10].

Цель настоящего исследования — разработка высокоселективной методики спектрофотометрического определения висмута в лекарственных препаратах и в стандартных образцах на основе меди с применением азосоединения на основе пирогаллола — 2,3,4-тригидрокси-4'-сульфоазобензола и неионного поверхностно-активного вещества — тритона X-114.

В работе использовали водные растворы 2,3,4-тригидрокси-4'-сульфоазобензола (R_1) и тритона X-114 (R_2) с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Стандартный раствор висмута (III) $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили растворением навески $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по методике [11]. Рабочие растворы с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л получали разбавлением исходного дистиллированной водой. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH 3 – 11) и HCl (pH 0 – 2). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже чда.

Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре Lambda-40 с компьютерным обеспечением (PerkinElmer) и на фотоэлектроколориметре АЕ-30F в кюветках с дли-

ной оптического пути 1,0 см. Значение pH растворов контролировали с помощью pH-метра pH-121 со стеклянным электродом.

Висмут (III) образует с реагентом окрашенное комплексное соединение в кислой среде при pH = 0 – 7,0. Спектры поглощения реагента и его комплексов с Bi (III) приведены на рис. 1. Поглощение реагента максимально при 378 нм (кривая 1), а его комплекса с Bi (III) — при 454 нм (кривая 2). Изучение зависимости оптической плотности от pH раствора показало, что выход комплекса Bi (III) – R_1 максимален при pH = 1,8 – 2,2 (рис. 2, кривая 1). В присутствии тритона X-114 образуется разнолигандный комплекс Bi (III) – R_1 – R_2 , при этом наблюдаются bathochromный сдвиг и гиперхромный эффект в спектре поглощения. Светопоглощение комплекса Bi (III) – R_1 – R_2 максимально при 471 нм (см. рис. 1, кривая 3). Оптимальное значение pH ($\text{pH}_{\text{опт}}$) составляет 2,5 – 3,0 (см. рис. 2, кривая 2). Окраска реагента и комплексов зависит от кислотности среды, поэтому спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта (R_1 – R_2). Установлено, что для бинарного и разнолигандного комплексов Bi (III) оптическая плотность максимальна при 470 нм.

Для выбора оптимальных условий образования бинарного и разнолигандного комплексов изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени. Выход комплекса Bi (III) – R_1 максимален при концентрации $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л R_1 , и оптическая плотность раствора комплекса постоянна при (4,0 – 10,0)-кратном молярном избытке R_1 . Выход комплекса Bi (III) – R_1 – R_2 максимален при концентрациях R_1 и R_2 $6,0 \cdot 10^{-5}$ и $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно. Оптическая плотность раствора разнолигандного комплекса остается постоянной при (3,0 – 12,0)-кратном молярном избытке R_1 и (2,0 – 16,0)-кратном молярном избытке R_2 . Оба комплекса

¹ Бакинский государственный университет, г. Баку, Республика Азербайджан; e-mail: Xalil-71@rambler.ru

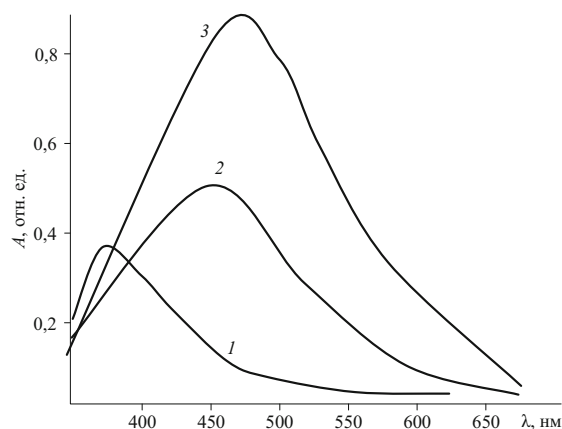


Рис. 1. Спектры светопоглощения комплексов Bi (III) при оптимальном pH среды: 1 — R_1 ; 2 — Bi (III) — R_1 ; 3 — Bi (III) — $R_1 - R_2$ ($C_{Bi} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{R_1} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{R_2} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

висмута (III) устойчивы и образуются сразу после смешивания растворов. Так, если бинарный комплекс устойчив в течение 2 ч и при нагревании до 50 °С, то разнолигандный комплекс — в течение более суток и при нагревании до 80 °С.

Соотношение реагирующих компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлено методами изомольных серий, относительного выхода Старика — Барбанеля и сдвига равновесия [12]. Все методы показали, что соотношения компонентов

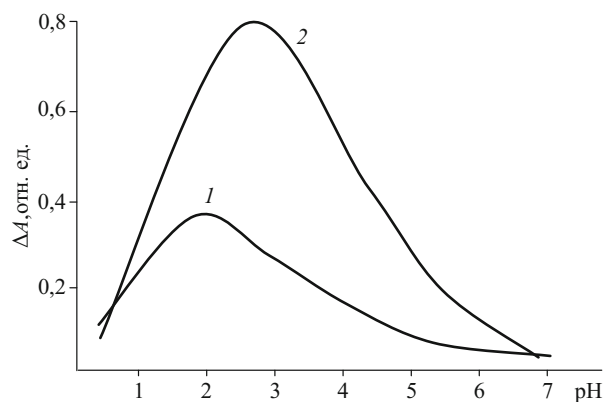


Рис. 2. Влияние pH на светопоглощение комплексов Bi (III) при $\lambda_{\text{опт}}$ на фоне холостого опыта: 1 — Bi (III) — R_1 ; 2 — Bi (III) — $R_1 - R_2$

в бинарном комплексе Bi (III): R_1 равно 1:2, а в разнолигандном комплексе Bi (III): R_1 : R_2 — 1:2:1. Методом Астахова определено число протонов, вытесняемых при комплексообразовании, и подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексах [13]. Методом пересечения кривых определены состав и константа устойчивости бинарного комплекса Bi (III) — R_1 и рассчитана константа устойчивости разнолигандного комплекса Bi (III) — $R_1 - R_2$ с учетом соотношения компонентов в его составе: $\lg K(\text{Bi} - R_1) = 10,93 \pm 0,20$; $\lg K(\text{Bi} - R_1 - R_2) = 17,72 \pm 0,26$.

Таблица 1. Основные характеристики спектрофотометрических методик определения висмута (III)

Реагент	pH _{опт}	λ_{max} , нм	Соотношения компонентов	ϵ	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	Мешающие элементы (кратные количества)
Дитизон (в CCl_4) [2]	2,8 – 3,2	470		$8,6 \cdot 10^3$		Ag (I), Tl (I), Hg (II), Cu (II), Sn (II), Au (III) (м.л.к.)
Диэтилдитиокарбаминат натрия [3]	11 – 14	366		$8,62 \cdot 10^3$	0,04 – 20,0	Tl (I), Pb (II) (4), Hg (II) (10), ионы других элементов (200)
Γ^- + цетилпиридиний хлорид [4]	1,5 – 2,0 M H_2SO_4	490	1:4:1	$1,20 \cdot 10^4$	$\leq 10,0$	As (V), Sb (V) (25), Cu (II), Pb (II) (50); Cr (VI), Mn (II), Hf (IV) (100); Co (II), цитрат, тартрат (125); Cr (III), Fe (III), Al (150); Fe (II), Cd, Mo (VI) (200); Ni (II), ЭДТА (250); In (350); Na, K, Mg, Ca, Ti (IV), V (V), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (500); Cl^- (550)
Γ^- + 2,3,5-тетрафенилтетразолий хлорид [5]	1,0 M H_2SO_4	500	1:4:1	$(1,74 \pm 0,02) \cdot 10^4$	0,06 – 12,0	Cu (II), Cd, Hg (II), Pd (II), Cl^- , Br^- (м.л.к.)
Ксиленоловый оранжевый [3, 7]	0,1 M H_2SO_4	545		$2,40 \cdot 10^4$		Fe (III), Hf, Mo, Nb, Sb, Sn (II), Th, Zr (м.л.к.)
2,3,4-тригидроксид-4'-сульфазобензол	1,8 – 2,2	454	1:2	$(1,75 \pm 0,10) \cdot 10^4$	0,42 – 5,85	Sb (III), V (V) (2), Mo (VI), W (VI), Ti (IV), Fe (III), Zr (IV), Hf (IV) (10); Th (IV), Ga, In, Sn (II), Cu (II), Hg (II), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (70); Pb (II), Al, Cr (III), F^- , HPO_4^{2-} , ЭДТА (280); Sr, Ba, Co (II), Ni (II), U (VI), цитрат, тартрат (800); Mg, Cd, Ca, Zn, Mn (II) (2000)
2,3,4-тригидроксид-4'-сульфазобензол + тритон X-114	2,5 – 3,0	471	1:2:1	$(4,00 \pm 0,19) \cdot 10^4$	0,21 – 6,69	V (V), Mo (VI), W (VI) (200); Hg (II), Sb (III), Zr (IV), Hf (IV), Ti (IV) (1000); Sn (II), Al, Ga, In, цитрат, тартрат, ЭДТА (1600); Cr (III), Th (IV), U (VI), F^- , HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (2000); Mg, Cd, Cu, Ca, Zn, Mn (II), Pb (II), Sr, Ba, Co (II), Ni (II) (5000)

Примечание. м.л.к. — мешают в любой концентрации.

Градуировочный график линеен в диапазонах концентрации Bi (III) 0,42 – 5,85 и 0,21 – 6,69 мкг/мл для комплексов Bi (III) – R₁ и Bi (III) – R₁ – R₂ соответственно, молярные коэффициенты светопоглощения комплексов приведены в табл. 1. Видно, что в присутствии R₂ (третон-114) значительно повышается молярный коэффициент светопоглощения.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на определение висмута (III) в виде бинарного и разнолигандного комплексов. Установлено, что в присутствии третона X-114 избирательность реакции значительно увеличивается. Сравнительные данные по избирательности, а также другие спектрофотометрические характеристики определения висмута (III) по предлагаемой и известной методикам также приведены в табл. 1. Как видно, методика спектрофотометрического определения Bi (III) в виде разнолигандного комплекса Bi (III) – R₁ – R₂ обладает высокой избирательностью по сравнению с известными.

Разработанная методика применена для определения висмута в лекарственных препаратах на примере De-NOL и в ряде стандартных образцов сплавов на основе меди.

Определение висмута в De-NOL. Таблетку De-NOL (0,432 г) помещают в графитовую чашку и сжигают в муфельной печи при 400 – 550 °С до полного разложения органических компонентов. Полученную золу растворяют при нагревании в 20 мл HNO₃ (1:1) и выпаривают до влажных солей. Далее остаток растворяют в дистиллированной воде, раствор фильтруют в колбу емкостью 100 мл и доводят до метки. Аликвотную часть раствора (0,2 – 1,0 мл) переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 3,0 мл раствора R₁ (1,0 · 10⁻³ моль/л), 2,0 мл раствора R₂ (1,0 · 10⁻³ моль/л) и доводят объем до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором (pH 3,0). Оптическую плотность раствора измеряют на приборе АЕ-30F при λ = 470 нм на фоне контрольного опыта в кювете с длиной оптического пути l = 1,0 см. Содержание висмута находят по предварительно построенному градуировочному графику. Полученные результаты представлены в табл. 2 и сопоставлены с результатами определения висмута по известным методикам [3].

Определение висмута в стандартных образцах. Анализировали стандартные образцы сплавов на основе меди, содержащие (%): 3,0 – 5,1 Zn, 2,55 – 3,7 Ni; 19,14 – 22,13 Pb; 2,1 – 3,45 Sb; 0,14 – 0,33 P; 0,07 – 0,20 Fe; 0,025 – 0,04 Al; 0,016 – 0,07 Si; 0,066 – 0,15 As; 0,23 – 0,66 Sn; 0,018 – 0,056 Bi. Навеску сплава 0,5 г растворяют при нагревании в 15 мл азотной кислоты (1:1) и упаривают до влажных солей. Остаток растворяют при нагревании в бидистиллированной воде, фильтруют, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки и хорошо перемешивают. Аликвотную часть раствора переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и проводят определение, как описано выше (см. табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения висмута в препарате De-NOL и стандартных образцах медных сплавов (n = 5; P = 0,95)

Образец	Содержание висмута, %	Найдено Bi, %	S _r
De-NOL	21,44 ± 1,05 (S _r = 0,042) [3]; 21,79 ± 1,13 (S _r = 0,045) [7]	20,85 ± 0,76	0,032
A 332-2	0,018	0,0187 ± 0,0011	0,051
A 332-3	0,030	0,0285 ± 0,0019	0,057
A 332-4	0,056	0,0572 ± 0,0025	0,038

Таким образом, показана возможность избирательного определения висмута без предварительного отделения непосредственно в аликвоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — 328 с.
2. Упор Э., Мохан М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. — М.: Мир, 1985. — 359 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. — 531 с.
4. Agrawal K., Mundhara G. L., Patel K. S., Hoffman P. Flow-injection analysis spectrophotometric determination of bismuth in environmental and pharmaceutical samples / Anal. Lett. 2004. Vol. 37. N 10. P. 2163 – 2174.
5. Bashammakh A. S. Extractive spectrophotometric determination of bismuth(III) in water using some ion pairing reagents / E-J. Chemistry. 2011. Vol. 8. N 3. P. 1462 – 1471.
6. Пресняк И. С., Шелихина Е. И., Антонович В. П., Назаренко В. А. Циклические тиомочевинны — новые реагенты для экстракционно-фотометрического определения висмута, сурьмы и олова / Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 8. С. 1548 – 1555.
7. ГОСТ 6689.17–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения висмута.
8. Lui Ying-xuan, Liao Chun-yan. Color reaction 2-(4-chloro-2-phosphophenylazo)-7-(2,4-dichlorophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalinsulphoic acid with bismuth (III) and its application / J. Xinyang Norm. Univ. Natur. Sci. Edu. 2007. Vol. 20. N 1. P. 83 – 85.
9. Wang Cai-Xia, Xu Cui-Lian, Chen Gang, et al. Spectrophotometric determination of trace bismuth (III) with N-allyl-N'-(p-aminobenzenesulphonate sodium)thiourea / Chin. J. Spectrosc. Lab. 2006. Vol. 23. N 5. P. 978 – 980.
10. Chen Ying-Wi, Zhang Hui-Juan, Hu Hong-Tao, Je Nai-Ji. Study of color reaction 2-(4-chloro-2-phosphobenzeneazo)-7-(2,4-dibrom-4-sulphurilamino-benzeneazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphoic acid with bismuth (III) and its application / Anal. Chem. 2001. Vol. 29. N 6. P. 689 – 691.
11. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука. 1964. — 261 с.
12. Булатов М. И., Калинин Н. П. Практическое руководство по фотометрическим методом анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
13. Астахов К. В., Вериникин В. Б., Зимин В. И., Зверькова А. А. Спектрофотометрическое изучение комплексобразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой / Журн. неорг. химии. 1961. Т. 6. С. 2069 – 2076.