

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ(V) В НЕФТЯНЫХ ШЛАМАХ

Р.А.Алиева, Р.З.Назарова, Ф.М.Чырагов, И.Г.Ибадов

*Бакинский государственный университет*

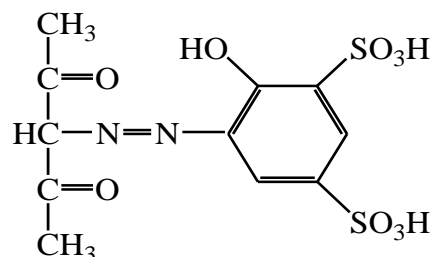
На основе ацетилацетона синтезирован 3-[2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо]-пентадион-2,4 (R). Изучено комплексообразование ванадия(V) с синтезированным реагентом в присутствии и отсутствии цетилтриметиламмоний-бромид (ЦТМАВr). Однородно-VR- и смешанолигандное VR-ЦТМАВr соединения образуются при pH=4,  $\lambda=435$  нм и  $\lambda=420$  нм соответственно. Константы устойчивости комплексов равны  $\lg\beta=10.88\pm 0,05$  для VR и  $\lg\beta=13.53\pm 0,04$  для VR-ЦТМАВr. Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе однородно (1:2) и смешанолигандного (1:2:2) соединений, которые подчиняются закону Бера в интервале концентраций ванадия 0.20-2.45 и 0.20-2.04 мкг/мл соответственно. Разработана методика фотометрического определения ванадия(V) в нефтяных шламах.

Из литературных материалов известно, что азопроизводные  $\beta$ -дикетон впервые были применены для фотометрического определения меди(II) и изучены разные характеристики этих реагентов [1]. В [1] показано, что в растворе азопроизводные ацетилацетона находятся в трех таутомерных формах и каждая таутомерная форма обладает высокой реакционной способностью. Вероятно, что в зависимости от сродства ионов металлов к разным донорным атомам (N, O) комплексообразование протекает с той или иной формой таутомера, и в результате реакция характеризуется высокой избирательной способностью. Учитывая, что ванадий(V) относится к ряду металлов, имеющих более прочную связь с кислородом, чем с азотом, а также способность данного металла образовывать очень прочные хелатные комплексы с азотсодержащими реагентами [2], можно предсказать, что азопроизводное ацетилацетона – 3-[2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо]пентадион-2,4 (R) может быть предложен как фотометрический реагент в определении ванадия(V) в аналитической химии.

С этой целью изучено комплексообразование ванадия(V) с 3-[2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо]пентадион-2,4 (R) и влияние катионного поверхностно-активного вещества – цетилтриметиламмоний-бромид (ЦТМАВr) на комплексообразование.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент синтезирован по известной методике, состав и строение полученного соединения устанавливали с помощью элементного анализа, а также методами ЯМР и ИК-спектроскопии [1].



ИК-спектр: 1450 (-N=N-); 1600, 1640 (C=O); 1375, 1380 (CH<sub>3</sub>); 1045 см<sup>-1</sup> (ArOH).

Полученный реагент хорошо растворим в воде. В работе использовали 1·10<sup>-3</sup>М спиртовой раствор ЦТМАВr и 1·10<sup>-3</sup>М раствор ванадия(V), который приготовлен из соли ванадата аммония по методике [3]. Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а. Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda 40» (PERKIN

ELMER) и фотоколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя  $l=1\text{см}$ .

**Методика приготовления нефтяных шламов.** Для анализа были взяты 2 разных образца нефтяного шлама. Анализ проводили по следующей методике: 2г образца нагревали при  $105^\circ\text{C}$  в графитовой чашке, затем сжигали при  $550-650^\circ\text{C}$  в муфельной печи. Полученную золу растворяли в смеси 8мл HF +3мл HCl +1мл  $\text{HNO}_3$ . Полученную пасту обрабатывали 3-4 мл  $\text{HNO}_3$  при  $50-60^\circ\text{C}$  для полной отгонки HF. Затем полученный осадок растворяли в дистиллированной воде, переводили в колбу емкостью 100 мл и разбавляли дистиллированной водой до метки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости комплексообразования от кислотности среды показало, что максимальный выход бинарного комплекса VR наблюдается при pH 4,  $\lambda_{\text{max}}=435\text{нм}$ . В присутствии ЦТМАВr

образуется трехкомпонентное соединение VR-ЦТМАВr (pH 4,  $\lambda_{\text{max}}=420\text{нм}$ ). Максимум светопоглощения реагента R и R-ЦТМАВr наблюдается при  $\text{pH}_{\text{opt}} \lambda_{\text{max}}=382\text{нм}$ ,  $\lambda_{\text{max}}=293\text{нм}$  соответственно (рис.). Видно, что однородно- и смешанолигандные комплексы ванадия имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются в длинноволновую область по отношению к максимуму поглощения реагента. Известно [4], что при взаимодействии азосоединений, содержащих о,о-диоксигруппы, с КПАВ в спектре светопоглощения наблюдается появление новых полос, которые расположены в области больших длин волн, чем полосы соответствующих форм реагента. С другой стороны, при переходе от однородно- к смешанолигандным комплексам наблюдается значительный гипсохромный эффект. Анализируя все эти спектральные данные, можно сказать, что в системе VR-ЦТМАВr реализуется лиганд-лигандное или точнее - гидрофобное взаимодействие.

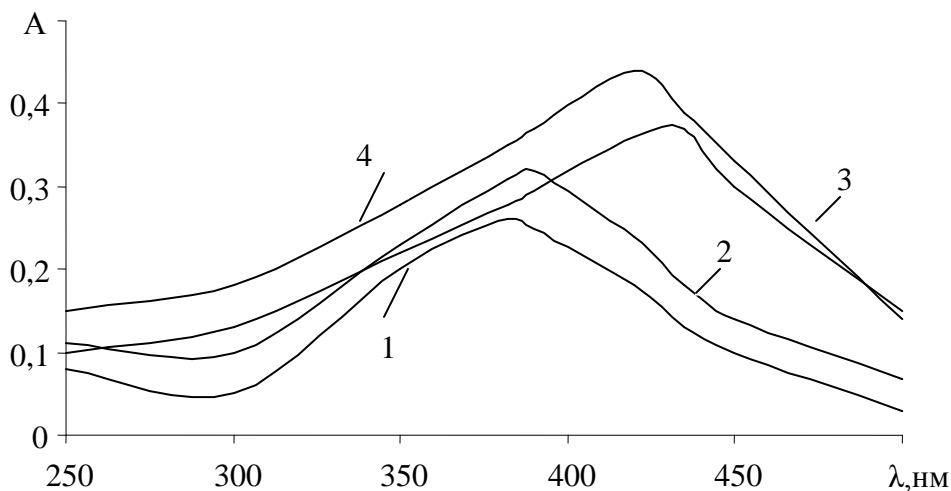


Рис. 2. Спектр светопоглощения комплексов V(V) с R в оптимальных условиях (pH 4,  $C_{V,R,CITMAVr}=10^{-3}\text{M}$ ).  
 1. R      2. R-ЦТМАВr      3. VR      4. VR-ЦТМАВr

Как показывает опыт, комплекс VR образуется за 20 минут, а VR-ЦТМАВr за 30 минут. Соотношение реагирующих компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомоляр-

ных серий. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов рассчитаны по методу насыщения ( $\epsilon_{VR}=7000$  и  $\epsilon_{VR-ЦТМАВr}=11500$ ) [5]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера.

Вычислены константы устойчивости однородно- и смешанолигандных комплек-

сов V(V). Для расчета констант устойчивости комплекса VR использовали метод пересечения кривых [5].

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование V(V) с реактивом в присутствии и отсутствии ЦТМАВr (табл.1).

**Таб.1.** Допустимые соотношения посторонних веществ к ванадия(V) при его определении в виде однородно- и смешанолигандного комплексов.

Ион или вещество	R	R+ЦТМАВr	Вариамин голубой [6]	Арсеноза III [7]
Na(I)	6000	6000		
K(I)	10000	10000		
Mg(II)	210	420		
Ca(II)	1000	1000		
Ba(II)	1200	1200		
Zn(II)	2124	1112		
Cd(II)	150	500		
Mn(II)	1000	2000		*
Ni(II)	830	277		
Co(II)	277	277		*
Al(III)	78	127		
Cr(III)	1500	1500	*	
Mo(VI)	450	450		
W(VI)	140	420	*	
Pb(IV)	180	300		
Bi(III)	315	950		
Cu(II)	8	4		*
Ti(IV)	15	150		
Fe(III)	10	10	*	*
Трилон Б	20	40		
Мочевина	535	18		
Тиомочевина	2000	2000		
Лимонная кислота	40	40		
Винная кислота	45	225		

\* мешают

При сравнении избирательности реактивов для определения ванадия(V), известных из литературы [6,7] и реагента R, видно, что синтезированный нами реагент характеризуется высокой избирательностью в присутствии ЦТМАВr.

**Методика определения ванадия(V) в нефтяных шламах.** Содержание ванадия(V) в образцах определяли фотометрическим методом и результаты анализа

проверяли методом добавок (табл.2). При определении ванадия(V) фотометрическим методом использовали следующую методику: аликвотную часть полученного раствора помещали в колбу вместимостью 25 мл, добавляли 3.5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М R, 0.5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М ЦТМАВr, 1 мл  $1 \cdot 10^{-1}$  М винной кислоты и разбавляли до метки с pH=4. Оптическую плотность растворов измеряли при  $\lambda=440$  нм в кювете  $\ell=1$  см на КФК-2 относительно раствора фона.

**Таб. 2.** Результаты определения ванадия(V) в нефтяных шламах (n=5; P=0,95)

Образец шлама №	Фотометрический метод		Метод добавок	
	мкг/мл	( $\times 10^{-3}$ %)	мкг/мл	( $\times 10^{-3}$ %)
1	0.388	2.04	1.42	2.06
2	0.367	2.03	1.40	2.04

## ЛИТЕРАТУРА

1. Махмудов К.Т. Дис... канд. хим. наук. Баку. 2006. 215 с.
2. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия «Аналитическая химия элементов». М.: Наука. 1981. 216 с.
3. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия. 1964. 386 с.
4. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1972. 407 с.
6. T.N. Kiran Kumar and H.D. Revanasiddappa //Journal of the Iranian Chemical Society. 2005. Vol. 2, No. 2. P. 161.
7. XIA Changbin and HUANG Niandong // Rare Metals. 2004. Vol. 23. No. 1. P.10.

## VANADIUMUN(V) NEFT ŞLAMINDA FOTOMETRİK TƏYİNİ

R.Ə.Əliyeva, R.Z.Nəzərova, F.M.Çıraçov, I.H.Ibadov

*Asetilaseton əsasında 3-[2-hidroksi-3,5-disulfofenilazo]pentadion-2,4 (R) reagenti sintez edilmişdir. Vanadiumun bu reagentlə setiltrimetilammoniumbromid iştirakında və iştirakı olmadan kompleksmələgəlməsi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, eyni və müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələgəlməsi uyğun olaraq pH 4,  $\lambda_{max}=435$  nm və  $\lambda_{max}=420$  nm-də müşahidə olunur. Komplekslərin davamlılıq sabiti VR və VR-STMABr üçün  $lg\beta=10.88\pm 0,05$  və  $lg\beta=13.53\pm 0,04$  bərabərdir. Binar (1:2) və müxtəlifliqandlı (1:2:2) komplekslərin tərkibi, Ber qanununa tabeçilik intervalları 0.20-2.45 və 0.20-2.04 mg/ml V təyin edilmişdir. Vanadiumun(V) neft şlamında fotometrik təyini metodikasısı işlənilib hazırlanmışdır.*

## PHOTOMETRIC DETERMINATION OF VANADIUM(V) IN OIL SLUDGE

R.A.Alieva, R.Z.Nazarova, F.M.Chyragov, I.Q.Ibadov

*On the basis of acetylacetone there has been synthesized 3-[2-hydroxy-3,5-disulfo-phenilazo]pentadion-2,4 (R). Complexformation of vanadium(V) there has been studied with synthesized reagent the presence and in the absence of setyltrimethylammonium-bromide (STMABr). The binary and mixedliqand complexes are formed in pH 4,  $\lambda_{max}=435$  nm and  $\lambda_{max}=420$  nm accordingly. The stability constants of complexes are  $lg\beta=10.88\pm 0,05$  VR and  $lg\beta=13.53\pm 0,04$  VR-STMABr. The proportion of reacting components in binary (1:2) and mixedliqand (1:2:2) complexes has been established which are liable to Ber's law whitin the range of concentrations of 0.20-2.45 and 0.20-2.04 mg/ml V accordingly. Methods of photometric determination of vanadium(V) in oil sludge have been developed.*