

танные молярные коэффициенты погашения растворов комплексов алюминия и галлия и для сравнения — индия, кобальта и меди. Очевидно, что молярные коэффициенты погашения ё комплексов тем больше, чем больше ионный радиус соответствующего комплексообразующего иона металла [5].

Результаты исследований показывают, что комплексные соединения алюминия и галлия могут быть использованы для фотометрических определений следов этих металлов. Им не мешают металлы, которые не взаимодействуют с ФФ и ЦП, а также ионы цинка и кадмия в 1000-кратном избытке в слабокислой и нейтральной средах. Для определения алюминия, галлия и индия [2] при совместном присутствии необходимо их предварительно разделить. При наличии в растворе ионов меди, ошибка определения концентрации указанных металлов может достичь 7—8 %.

Фотометрическое определение галлия и алюминия в присутствии ЦП имеет ряд преимуществ перед методами, использующими двухкомпонентные комплексные соединения [5]: высокая чувствительность и повторяемость результатов, достаточная быстрота и простота выполнения определений.

1. Антонович В. П., Манджгаладзе О. В., Новоселова М. М. Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа.— Тбилиси: Изд-во Тбил. ун-та, 1983.— 112 с.
2. Альбота Л. А., Гуцуляк Р. Б. Комплексообразование ионов индия с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ.— Укр. хим. журн., 1983, **49**, № 4, с. 385—391.
3. Альбота Л. А., Гуцуляк Р. Б. Комплексообразование ионов меди с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ.— Там же, № 5, с. 464—468.
4. Тананайко М. М., Тодрадзе Г. А. Реакция кобальта с фенилфлуороном и хлоридом цетилпиридиния.— Там же, № 4, с. 391—394.
5. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны.— М.: Наука, 1973.— 181 с.
6. Альбота Л. А., Заверач М. М. Применение метода переменнотоковой полярографии для определения критической концентрации мицеллообразования сульфонола, ОП-7 и N-ацетилпиридиний бромида.— Колloid. журн., 1974, **36**, № 5, с. 1022—1023.
7. *Elucidation of mode of formation of sensitized metall-chelate systems and determination of molybdenum and antimony*/B. W. Bailey, J. E. Chester, R. M. Dagnall, T. S. West.— Talanta, 1968, **15**, N 6, p. 1359—1369.

Черновиц. ун-т

Поступила 25.06.84

УДК 543.43+546.621+546.631

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ И СКАНДИЯ С ТРИФОСФАТОМ МЕТАЛЛ-ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ

Л. И. Продан, М. И. Штокало, Т. Г. Акимова

Образуя растворимые и устойчивые комплексы с многовалентными металлами, трифосфат попадает со сточными водами в реки и водоемы и при значительных концентрациях способен нарушать их экологию — стимулирует рост синих водорослей и других растений, что приводит к застарению водных бассейнов. С целью удаления трифосфата из сточных вод его связывают солями алюминия [1], однако состав полученных при этом соединений не установлен. С образованием трифосфорных комплексов алюминия связано получение полимеров [2] и действие молящих растворов на алюминий. Описаны каталитические свойства средних трифосфатов алюминия в реакции дегидратации циклогексанона. Добавки, содержащие трифосфат натрия и соли алюминия, применяются в пищевой промышленности — улучшают цвет, сохранность и вкусовые качества мясных продуктов [3]. Трифосфаты играют также важную физиологическую роль. Однако их биологическое действие тормо-

зится ионами скандия, что обусловлено, по-видимому, образованием комплексных соединений. В связи с этим значительный интерес представляют данные о составе указанных комплексов, которых в литературе недостаточно и они противоречивы.

Для изучения комплексов алюминия и скандия с трифосфатом в растворе мы применили металло-индикаторный метод, возможности которого весьма широки [4]. Концентрацию алюминия и скандия в исходных растворах $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ устанавливали гравиметриче-

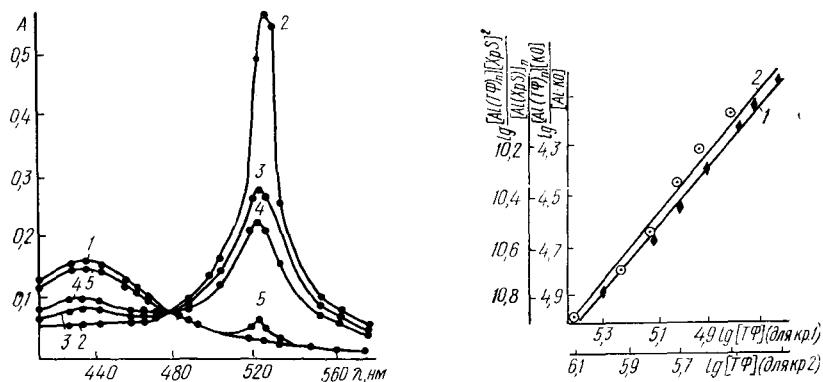


Рис. 1. Спектры поглощения XpS (1) и его комплекса с алюминием (2) при $\text{pH} = 5,75$ в присутствии различных количеств TФ , М; 3 — $2 \cdot 10^{-6}$; 4 — $4 \cdot 10^{-6}$; 5 — $8 \cdot 10^{-6}$. $C_{\text{Al}} = 8 \cdot 10^{-6}$, $C_{\text{XpS}} = 20 \cdot 10^{-6}$ М. (СФ-26, $l=1$ см; раствор сравнения — вода.)

Рис. 2. Метод сдвига равновесия в системах $\text{Al}\cdot\text{XpS}-\text{TФ}$ при $\text{pH} = 5,75$ (1) и $\text{Al}\cdot\text{KO}-\text{TФ}$ при $\text{pH} = 3,4$ (2). (1 — СФ-26, $\lambda = 545$ нм; 2 — СФК «Specol», $\lambda = 555$ нм.)

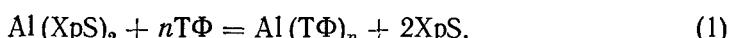
ским методом. Раствор трифосфата готовили из 6-кратно перекристаллизованного препарата. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А и спектрофотоколориметре «Specol». Величину pH растворов контролировали потенциометрически на приборах ЛПУ-01 и pH-121.

Состав комплекса алюминия с трифосфатом изучали методом сдвига равновесия и изомолярных серий с использованием металлохромных индикаторов — хромазурола $\text{S}(\text{XpS})$ и ксиленолового оранжевого (KO).

Основные характеристики и условия образования этого комплекса алюминия с XpS : $\lambda_{\text{макс}} = 545$ нм при $\text{pH} = 5,75$, состав комплекса $\text{Al}(\text{XpS})_2$, молярный коэффициент светопоглощения $5,93 \cdot 10^4$ [5].

Прибавление трифосфата к окрашенному раствору комплекса Al с хромазуролом S при $\text{pH} = 5,8$ вызывает ослабление оптической плотности раствора вследствие образования бесцветного комплекса между алюминием и трифосфатом. Спектры поглощения комплекса алюминия с XpS в присутствии различных количеств трифосфата представлены на рис. 1. Видно, что по мере увеличения концентрации последнего полоса поглощения окрашенного комплекса с $\lambda_{\text{макс}} = 545$ нм уменьшается, а полоса поглощения свободного XpS соответственно возрастает. В спектре поглощения наблюдается одна изобестическая точка при длине волны $\lambda = 490$ нм. Такая картина характеризует непосредственный переход окрашенного соединения в бесцветный комплекс без образования промежуточных продуктов, что свидетельствует об отсутствии разнолигандных комплексов в системе $\text{Al}-\text{XpS}-\text{TФ}$.

Взаимодействие алюминия с трифосфатом схематически можно описать уравнением



После соответствующих преобразований получаем выражение

$$\frac{[\text{Al}(\text{TФ})_n][\text{XpS}]^2}{[\text{Al}(\text{XpS})_2]} - n \lg [\text{TФ}] + \text{const} = 0. \quad (2)$$

Наклон прямой в координатах $\lg \frac{[Al(T\Phi)_n][XpS]^2}{[Al(XpS)_2]} - \lg [T\Phi]$ отвечает количеству координированных ионов трифосфата. Величины, входящие в уравнение (2), вычисляли следующим образом. Концентрацию комплекса алюминия с XpS находили фотометрически, исходя из зависимости оптической плотности раствора комплекса алюминия с XpS от концентрации металла. Концентрации $Al(T\Phi)_n$ и XpS равны $C_{Al} = [Al(XpS)_2]$ и $C_{XpS} =$

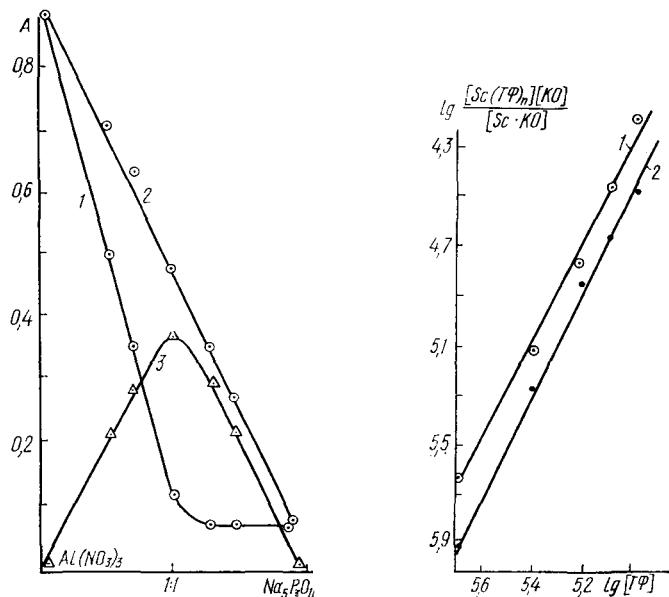


Рис. 3. Метод изомолярных серий в системе $Al \cdot XpS \cdot T\Phi$ при $pH 5,75$: 1 — $Al \cdot XpS \cdot T\Phi$; 2 — $Al \cdot XpS$; 3 — разность кривых 1 и 2. $[Al] + [T\Phi] = 16 \cdot 10^{-6}$ М, $[XpS] = 40 \cdot 10^{-6}$ М. (СФ-26, $\lambda = 545$ нм.)

Рис. 4. Метод сдвига равновесия в системе $Sc \cdot KO \cdot T\Phi$ при $pH 2,6$: 1 — $C_{Sc} = 2,8 \cdot 10^{-5}$, $C_{KO} = 4,2 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $C_{Sc} = 3 \cdot 10^{-5}$, $C_{KO} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ М. (СФК «Specol», $\lambda = 556$ нм, $l = 1$ см.)

$- 2 [Al(XpS)_2]$ соответственно. Результаты расчета числа n для уравнения (1) представлены на рис. 2. На основании полученных данных можно заключить, что образуется комплекс с отношением $Al:T\Phi = 1:1$, так как $\operatorname{tg} \alpha \approx 1$.

Действие трифосфата на растворы окрашенного комплекса алюминия с КО вызывает аналогичный эффект ослабления окраски индикаторной системы вследствие образования бесцветного комплекса алюминия с трифосфатом. Оптимальные условия образования и основные характеристики комплекса алюминия с КО [5]: $pH 3,4$; компоненты реагируют в соотношении $1:1$; $\lambda_{\max} = 555$ нм.

Образование трифосфатного комплекса алюминия протекает по схеме, аналогичной (1). Тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg \frac{[Al(T\Phi)_n][KO]}{[Al \cdot KO]} - \lg [T\Phi]$ позволяет определить количество координированных ионов $T\Phi$. Все величины, входящие в это выражение, вычисляли по общей схеме. Данные по системе $Al \cdot KO \cdot T\Phi$ представлены на рис. 2. Видно, что $\operatorname{tg} \alpha \approx 1$. Это указывает на образование комплекса состава $Al(T\Phi)$ и подтверждает данные, полученные по равновесию с XpS .

Для определения состава комплекса алюминия с трифосфатом с помощью метода изомолярных серий поступали следующим образом: к 1,0; 1,4; 2,0 ... 4 мл 10^{-4} М раствора $Al(NO_3)_3$ приливали 10 мл 10^{-4} М раствора XpS с таким расчетом, чтобы последний раствор алюминия (без трифосфата) содержал 2,5-кратный избыток красителя по отношению к соли алюминия. Затем к полученным растворам добавляли

соответственно 3,0; 2,6; 2,0 ... 4 мл 10^{-4} М раствора трифосфата. Общий объем растворов составлял 10 мл; pH 5,75. Оптическую плотность измеряли после достижения равновесия в системе (рис. 3, кривая 1).

Параллельно проводили серию глухих опытов, в которых к раствору окрашенного комплекса алюминия с XpS вместо трифосфата добавляли нейтральный электролит и создавали pH 5,75 в объеме 10 мл (рис. 3, кривая 2). Состав трифосфатного комплекса алюминия опреде-

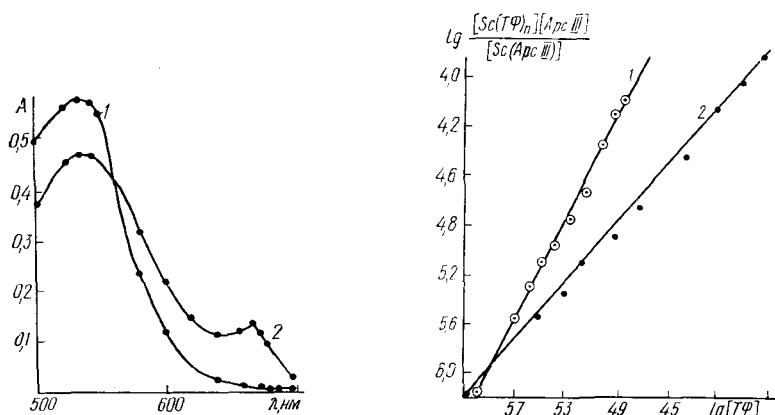


Рис. 5. Спектры поглощения Arpc III (1) и его комплекса со скандием (2) при pH 2,2: $C_{Sc} = 8 \cdot 10^{-6}$, $C_{Arpc III} = 24 \cdot 10^{-6}$ М. (СФ-4, $l = 1$ см; раствор сравнения — вода.)

Рис. 6. Метод сдвига равновесия в системе Sc·Arpc III — ТФ при pH 2,2: 1 — $C_{Sc} = 25 \cdot 10^{-6}$, $S_{Arpc III} = 50 \cdot 10^{-6}$ М; 2 — $C_{Sc} = 20 \cdot 10^{-6}$, $C_{Arpc III} = 60 \cdot 10^{-6}$ М. (СФК «Spectro», $\lambda = 675$ нм, $l = 1$ см.)

ляли по кривой отклонения значений оптической плотности в системе Al·XpS — ТФ от данных серии глухих опытов. На полученной диаграмме наблюдается максимум, который соответствует отношению Al : ТФ = 1 : 1 (рис. 3, кривая 3).

Таким образом, с помощью обоих методов исследования (изомолярных серий и сдвига равновесия) получены однозначные результаты о составе трифосфатного комплекса алюминия.

С целью изучения состава комплексов скандия с трифосфатом в качестве индикаторных систем использовали окрашенные соединения скандия с КО и арсеназо III (Arpc III).

Скандий образует с КО комплекс с отношением компонентов 1 : 1, максимум светопоглощения которого лежит при длине волны 556 нм [6]. Оптимальное значение pH образования комплекса 2,6—2,7. Для полного переведения скандия в окрашенное соединение необходим 1,5-кратный избыток реагента.

Прибавляя трифосфат к окрашенному раствору комплекса скандия с КО при pH 2,6, наблюдаем уменьшение оптической плотности раствора, что обусловлено образованием бесцветного комплекса $Sc(T\Phi)_n$. Опыты проводили при различных концентрациях исходных веществ, оставляя постоянным отношение $Sc : KO = 1 : 1,5$.

Количество координированных ионов ТФ определяли, исходя из математической зависимости $\frac{[Sc(T\Phi)_n][KO]}{[Sc \cdot KO]} = lg [T\Phi]$. Концентрации компонентов рассчитывали, как обычно. Из рис. 4 следует, что в указанных условиях образуется комплекс скандия с трифосфатом, в котором соотношение компонентов составляет 1 : 1.

В случае применения в качестве окрашивающего компонента Arpc III обнаружено образование трифосфатных комплексов скандия состава $Sc(T\Phi)$ и $Sc(T\Phi)_2$. В работе использовали специально очищенный препарат Arpc III, так как данные тонкослойной хроматографии показали наличие в обычном препарате посторонних примесей — одного бисазосоединения и двух моноазосоединений. На рис. 5 представлены

спектры поглощения комплекса скандия с Арс III. Максимальный выход окрашенного комплекса наблюдается при рН 1—4, молярный коэффициент его светопоглощения равен $5,3 \cdot 10^4$ [7].

Эксперимент проводили таким образом, что соотношение Sc : Арс III в двух сериях опытов было различным и составляло 1 : 2 и 1 : 3. Полученные данные обрабатывали методом сдвига равновесия (рис. 6). Видно, что тангенс угла наклона прямой в координатах $\frac{[\text{Sc}(\text{T}\Phi)_n][\text{Арс III}]}{[\text{Sc} \cdot \text{Арс III}]} - \lg [\text{T}\Phi]$ равен 1 : 2 для соотношения Sc : Арс III = 1 : 2

и 1 : 1 в случае трехкратного избытка Арс III по отношению к стехиометрическому количеству скандия. Это согласуется с данными, полученными при исследовании влияния количества окрашивающего компонента на состав образующихся бесцветных комплексов металл-индикаторным методом [5].

Указанные комплексы в сочетании с основными красителями предполагается использовать для разработки экстракционно-фотометрических методов определения алюминия и скандия.

1. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение.— Минск : Наука и техника, 1969.— 536 с.
2. Пат. 887316 (Англия). Additives for somminuted meat / J. B. Rose.— Опубл. 17.01.62.
3. Пат. 3118777 (США). Treatment of polymers / R. Lauck, J. W. Tucker.— Опубл. 21.01.64.
4. Бабко А. К., Штокало М. И. Металл-индикаторный метод изучения комплексов в растворе.— Киев : Наук. думка, 1969.— 71 с.
5. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия.— М. : Наука, 1971.— 107 с.
6. Конькова О. В. Спектрофотометрическое изучение соединений скандия с ксиленолевым оранжевым.— Журн. анализ. химии, 1964, 19, № 1, с. 73—76.
7. Саввин С. В. Применение арсеназо III для фотометрического определения тория, церия, протактиния, скандия и РЗЭ.— Завод. лаб., 1963, 29, № 2, с. 131—139.

Киев. технол. ин-т пищ. пром-ти
Белорус. ун-т, Минск
ГЕОХИ АН СССР, Москва

Поступила 06.04.84

УДК 543.064:622.765

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ИОНИТОВ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

В. К. Осоков, А. М. Плинтус, М. Э. Корнелли, А. Н. Захария

Флотационное концентрирование принадлежит к относительно новым аналитическим методам, применяющимся при определении микроэлементов в различных объектах [1]. К достоинствам этих методов следует отнести экспрессность, высокую степень концентрирования, отсутствие токсичных органических растворителей. Наиболее успешно используется групповое флотационное извлечение микроэлементов после их сорбции на носителях различной природы [2, 3]. Сконцентрированные таким образом микропримеси определяют чувствительными инструментальными методами, в первую очередь атомно-абсорбционными. Детально разработаны флотационные методы концентрирования и определения микроэлементов в природных водах с использованием в качестве носителей осадков гидроксидов металлов [2, 4, 5]. Однако применение гидроксидов для аналитического концентрирования имеет определенные ограничения. Во многих случаях целесообразным может оказаться использование в качестве носителей сорбентов другой природы, в частности ионообменных смол.

Применение атомно-абсорбционной спектрофотометрии (AAC) с электротермической атомизацией пробы дает возможность определять сорбированные микроэлементы непосредственно на мелкодисперсных