

танные молярные коэффициенты погашения растворов комплексов алюминия и галлия и для сравнения — индия, кобальта и меди. Очевидно, что молярные коэффициенты погашения  $\epsilon$  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 достигнуть 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., Годрадзе Г. А. Реакция кобальта с фенилфлуороном и хлоридом петилиридиния.— 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 переменного тока полярографии для определения критической концентрации мицеллообразования сульфанола, ОП-7 и N-ацетилпиридиний бромид.— Коллоид. журн., 1974, **36**, № 5, с. 1022—1023.
7. Elucidation of mode of formation of sensitized metal-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 зарастанию 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 моющих 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 металл-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-

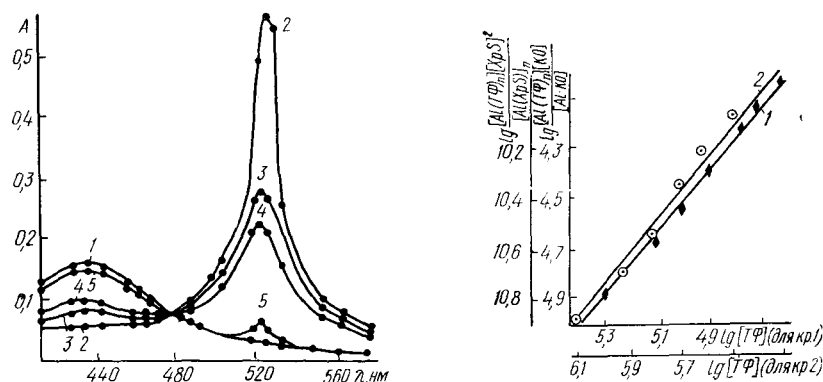


Рис. 1. Спектры поглощения  $\text{XpS}$  (1) и его комплекса с алюминием (2) при pH 5,75 в присутствии различных количеств ТФ, М; 3 —  $2 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $4 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $8 \cdot 10^{-6}$ .  $C_{\text{Al}} = 8 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{\text{XpS}} = 20 \cdot 10^{-6}$  М. (СФ-26,  $l = 1$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

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

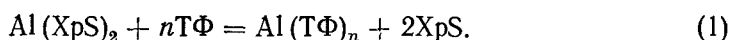
ским методом. Раствор трифосфата готовили из 6-кратно перекристаллизованного препарата. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А и спектрофотокolorиметре «Specol». Величину pH растворов контролировали потенциометрически на приборах ЛПУ-01 и pH-121.

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

Основные характеристики и условия образования этого комплекса алюминия с  $\text{XpS}$ :  $\lambda_{\text{макс}} = 545$  нм при 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  $\text{Al}$  с хромазуrolом S при pH 5,8 вызывает ослабление оптической плотности раствора вследствие образования бесцветного комплекса между алюминием и трифосфатом. Спектры поглощения комплекса алюминия с  $\text{XpS}$  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  $\text{XpS}$  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  $\text{Al} - \text{XpS} - \text{ТФ}$ .

Взаимодействие алюминия с трифосфатом схематически можно описать уравнением



После соответствующих преобразований получаем выражение

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

Наклон прямой в координатах  $\lg \frac{[Al(TФ)_n][XpS]^2}{[Al(XpS)_2]} - \lg [TФ]$  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  $Al(TФ)_n$  и XpS равны  $C_{Al} - [Al(XpS)_2]$  и  $C_{XpS} -$

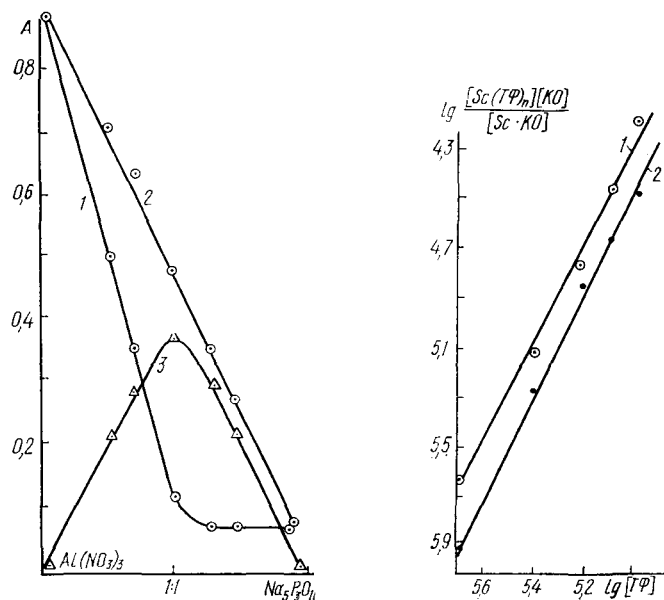


Рис. 3. Метод изомольных серий в системе  $Al \cdot XpS - TФ$  при pH 5,75: 1 —  $Al \cdot XpS - TФ$ ; 2 —  $Al - XpS$ ; 3 — разность кривых 1 и 2.  $[Al] + [TФ] = 16 \cdot 10^{-6}$ ,  $[XpS] = 40 \cdot 10^{-6}$  М. (СФ-26,  $\lambda = 545$  нм.)

Рис. 4. Метод сдвига равновесия в системе  $Sc \cdot KO - TФ$  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  $Al : TФ = 1 : 1$ , так как  $\lg \alpha \approx 1$ .

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  $\lg \frac{[Al(TФ)_n][KO]}{[Al \cdot KO]} - \lg [TФ]$  позволяет определить количество координированных ионов ТФ. Все величины, входящие в это выражение, вычисляли по общей схеме. Данные по системе  $Al \cdot KO - TФ$  представлены на рис. 2. Видно, что  $\lg \alpha \approx 1$ . Это указывает на образование комплекса состава  $Al(TФ)$  и подтверждает данные, полученные по равновесию с XpS.

Для определения состава комплекса алюминия с трифосфатом с помощью метода изомольных 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 ХрS вместо трифосфата добавляли нейтральный электролит и создавали pH 5,75 в объеме 10 мл (рис. 3, кривая 2). Состав трифосфатного комплекса алюминия опреде-

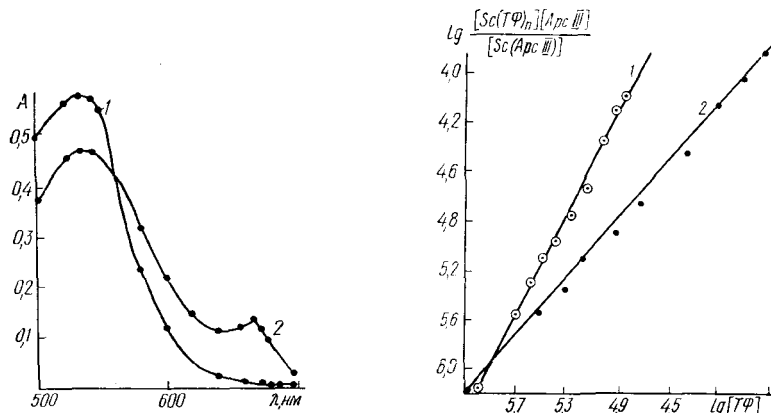


Рис. 5. Спектры поглощения Арс III (1) и его комплекса со скандием (2) при pH 2,2:  $C_{Sc} = 8 \cdot 10^{-6}$ ,  $C_{Arс III} = 24 \cdot 10^{-6}$  М. (СФ-4,  $l = 1$  см; раствор сравнения — вода.)

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

ляли по кривой отклонения значений оптической плотности в системе Al·ХрS — 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 (изомольных 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 (Арс 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 перевода 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  $Sc(TФ)_n$ . Опыты проводили при различных концентрациях исходных веществ, оставая постоянным отношение  $Sc : КО = 1 : 1,5$ .

Количество координированных ионов ТФ определяли, исходя из математической зависимости  $\frac{[Sc(TФ)_n][КО]}{[Sc \cdot КО]} - \lg [ТФ]$ . 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 Арс III обнаружено образование трифосфатных комплексов скандия состава  $Sc(TФ)$  и  $Sc(TФ)_2$ . В работе использовали специально очищенный препарат Арс 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 pH 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  $\frac{[\text{Sc}(\text{ТФ})_n][\text{Арс III}]}{[\text{Sc} \cdot \text{Арс III}]} - \lg [\text{ТФ}]$  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.— Оpubл. 17.01.62.
3. Пат. 3118777 (США). Treatment of polymers / R. Lauck, J. W. Tucker.— Оpubл. 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 ксиленоловым оранжевым.— Журн. аналит. химии, 1964, 19, № 1, с. 73—76.
7. Саввин С. В. Применение арсената 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. Ососков, 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 (ААС) с электротермической атомизацией пробы дает возможность определять сорбированные микроэлементы непосредственно на мелкодисперсных