

УДК 543:546.742

ІОННІ АСОЦІАТИ ЯК АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА УЧАСТЮ БАРВНИКІВ**Д.І. МОЛНАР к.х.н.**
Мукачівський технологічний інститут

Стаття носить оглядово-науковий характер і розглядає проблеми, пов'язані з застосуванням іонних асоціатів як аналітичних форм визначення елементів за участю основних барвників. Показані недоліки, переваги та можливості аналітичного застосування ряду органічних реагентів у фотометричному аналізі. Приведені дані про основні барвники при визначенні елементів у вигляді іонних асоціатів.

Підвищення вибірковості фотометричного визначення елементів відноситься до актуальних задач аналітичної хімії. Як правило, такі задачі вирішують зміщенням реакцій утворення забарвлених аналітичних форм у кислу область, що є ефективним у випадку сильногідролізуючих іонів металів. Для іонів d-металів такий підхід не є доцільним. Більший інтерес представляють реакції таких іонів в нейтральному та слаболужному середовищі із застосуванням у якості комплексоутворювачів – аналітичних реагентів слабких кислот.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом є реакції утворення іонних асоціатів металів з ціаніновими барвниками у різних екстракційних системах. Застосовані методи препаративної хімії, електронної та ІЧ-спектроскопії, потенціометрії.

Постановка задачі

Узагальнити наукову інформацію про іонні асоціати елементів з основними барвниками, які застосовують у фотометричному аналізі. Показаний вплив специфічних та загальних факторів на утворення та екстракцію ІА, а також перспективність дослідження в якості фотометричних реагентів ціанінових барвників.

Результати та їх обговорення

Добре відома роль іонних асоціатів (ІА) в аналітичній хімії [1-9]. Нами зроблена спроба узагальнити матеріал про розвиток фотометричного методу, в якому застосовують забарвлені аналітичні форми елементів за участю основних (зокрема ціанінових) барвників. Реакції утворення іонних асоціатів, що лежать в основі багатьох екстракційно-фотометричних методів аналізу, описуються схемою: $R^+Cl^- + MA_n^- = R^+[MA_n] + Cl^-$, тобто в наслідок електростатичної взаємодії катіону барвника (R^+) та аніонного комплексу (MA_n^-). Закономірності та всестороннє дослідження екстракції

елементів у вигляді ІА з основними барвниками показують, що взаємодія, в основному, між R^+ та MA_n^- носить “іон-іонний” характер. Але не можна виключати інший тип взаємодії, наприклад, ковалентний. На екстракційну здатність ІА впливає багато факторів: величина, природа та заряд комплексоутворюючого іону метала (М), ліганду (А), природа електроліту, склад водного розчину (рН, іонна сила та ін.), температура, час контактування та співвідношення водної та органічної фаз та інше.

На екстракційну здатність ІА впливають також його ефективний радіус та сумарний заряд [10, 13]. Останній може бути передбачений на основі геометричних розмірів іонів-комплексів та розподілу на них електронної густини. З цим положенням знаходяться у відповідності теоретичні [14] та експериментальні дослідження [15] про вплив структурних характеристик аніонів та катіонів трифенілметанових барвників на ступінь вилучення ІА. Чим менший заряд іону, тим менша його гідратація, тобто здатність до водної фази і це сприяє переходу ІА в органічну фазу. Чим нижча полярність ІА, тим слабша взаємодія його з диполями води, а низька електровід’ємність периферійних атомів ІА зменшує імовірність утворення водневих зв’язків з молекулами води. При ідентичних умовах екстракція солей барвників збільшується з збільшенням радіусу галогенідів в ряді $Cl^- - Br^- - I^-$. Показано також, що екстракційна здатність родамінових барвників з аніонними комплексами металів росте при збільшенні молекулярної маси барвника. Аналогічні закономірності знайдені, для більш широкого кола аніонів при їх екстракції у вигляді ІА з поліметиновими (карбоціаніновими) барвниками. Запропонована електростатична теорія екстракції асоціатів трифенілметанових барвників, за якою ступінь вилучення визначається величиною сумарного позитивного заряду на ділянці асоціації та збільшується у ряді фуксин – кристалічний фіолетовий – метиловий фіолетовий – малахітовий зелений – брильянтовий зелений. Але на практиці ця послідовність спостерігається не завжди, оскільки при утворенні ІА часто переважають специфічні взаємодії реагентів з розчинниками, а також міжмолекулярна агрегація барвників під впливом делокалізації електронної густини та природи аніону та аніонного комплексу. Припускають, що при утворенні ІА існують декілька видів взаємодій: іон-іонні, іон-дипольні, диполь-дипольні, із яких найбільш суттєвою є остання. При взаємодії з аніоном суттєвим є не сумарний дипольний момент молекули барвника, який, внаслідок високої симетрії катіону, може бути невеликим, а локальні дипольні моменти, що направлені до одного центрального атому. По цій причині можна зробити висновок про ріст ступеню

екстракції ІА барвників з тетраїодіндатом від кристалічного фіолетового до малахітового зеленого та від акридинового оранжевого до піроніну відповідно [15].

Екстракція ІА в значній мірі залежить від складу та стійкості металокомплексних аніонів [1, 4, 9]. Більша стійкість ацидокомплексів сприяє збільшенню ступеня екстракції. Для опису та прогнозування екстракції галогенідних комплексів металів з основними барвниками використані дані про стійкість комплексів та принцип жорстких та м'яких кислот та основ Пірсона [5]. Для галогенідних комплексів металів м'які, це кислоти, у яких із збільшенням розміру та стійкості у ряді від хлоридних до йодидних комплексів, росте їх екстракційна здатність. При обговоренні впливу природи екстрагенту на вилучення ІА показано [2], що діелектрична проникність (ДП) органічного розчинника не є визначальною. У деяких випадках [16] підвищену екстракцію ІА пояснюють утворенням водневих зв'язків з розчинником. Для різних ІА характерна або первинна (координаційна) сольватація, або вторинна сольватація, що включає електростатичну орієнтацію та поляризацію молекул розчинника, а також взаємодії, що обумовлені дисперсними силами. Досліджено вплив природи розчинника на екстракцію солей барвників з точки зору молекулярної теорії розчинів та із врахуванням величини параметру розчинності за Гільдебрандом. Аналогічні ефекти впливу розчинників на екстракцію ІА знайдені у присутності висолувачів, а також при вилученні оксохлоридних аніонних комплексів Телуру (IV) та Хрому(VI) [17] з ціаніновими барвниками. Вважається, що багато із донорних розчинників можуть значною мірою асоціюватись, внаслідок чого зменшується їх екстракційна здатність.

В роботі [5] детально досліджений вплив діелектричної проникності, основності, сольватуючої та інших властивостей різних класів розчинників на екстракцію координаційно насичених та "координаційно-ненасичених" ІА. Показано, що для екстракції координаційно насичених ІА найбільш придатні розчинники, що характеризуються невеликою ДР (3-8) та невисокою сольватуючою здатністю, а розчинники з $ДР > 10$ в якості екстрагентів непридатні, тобто вони значною мірою вилучають просту сіль барвника. Досліджені також закономірності екстракції "координаційно-ненасичених" ІА сумішами активних та інертних розчинників ІА тетрабромідату з брильянтовым зеленим [5] та йодидного комплексу кадмію з азобарвниками. Охарактеризовані [5] критерії підбору оптимального складу сумішей

розчинників. Механізм взаємного впливу елементів при екстракції ІА основних барвників показаний у роботі [17].

За останній час детально досліджена екстракція ІА елементів з ціаніновими барвниками з водно-органічного середовища. Вияснений механізм екстракції ІА з водно-органічного середовища: екстракція проходить за сольватним та гідратно-сольватним механізмом. Особливо відчутний аналітичний ефект спостерігається при екстракції з водно-органічного середовища у виді ІА з поліметиновими барвниками тіоціанатних комплексів. Концентрація донорно-активного розчинника, при якій досягається максимальна екстракція, корелює із значенням активності води у розчиннику для гіпотетично розведеного розчину, а також донорною здатністю розчинника. На прикладі ІА цинку, Кобальту та Аргентуму показано, що концентрація донорно-активного розчинника, необхідна для максимального вилучення ІА, зменшується в ряді формамід > N-метилформамід > N,N-диметилформамід > N,N-диметилацетамід > N,N-диетилацетамід > гексаметилфосфорамід.

В літературі значно менше число публікацій по екстракції ІА, в яких для утворення комплексного іону в якості ліганду використовують органічні реагенти [1]. В якості ацидолігандів у цих роботах застосовують органічні кислоти: фенілантранілова, саліцилова, бензойна, антранілова, N-хлорфенілбензгідроксамова, галогено- та нітропохідні 8-гідроксохіноліну, теноілтрифторацетон, 2,4-динітро-1,8-дигідроксинафталін, 2,3-нафталіндіол, похідні пірокатехіну та інші. В якості основних барвників у більшості екстракційних систем використовували трифенілметанові та родамінові барвники. За допомогою цих систем розроблені екстракційно-фотометричні методи визначення іонів Mg, Sr, Zn, B, Ta, Mn(II), Fe(II), Ni(II), Co [1].

Останнім часом проведені дослідження в системі M^{n+} - органічний ліганд – ціанінові барвники та на їх основі розроблені екстракційно-фотометричні методики визначення Алюмінію, Хрому(III), Кадмію, Ртуті(II) та Плюмбуму [15]. В цих роботах в якості комплексоутворюючих лігандів досліджені похідні гідразонів та гідразину, а в якості барвників – симетричні ціанінові барвники, похідні 1,3,3-триметил-3Н-індолю.

Більшість наукових досліджень по екстракції ІА елементів закінчуються практичними рекомендаціями аналітичного застосування для розділення, концентрування, екстракційно-фотометричного визначення конкретного елементу. Ці методики і мають певні переваги (особливо за чутливістю або нижньою межею визначення) в порівнянні з іншими фотометричними методами. Як правило, значення

увних молярних коефіцієнтів поглинання забарвлених ІА в екстрактах достатньо високі – $(0,5 - 1,5) \times 10^5$, інколи і більше. Але селективність екстракції ІА не завжди задовольняє тим вимогам, які необхідні для виконання того чи іншого фотометричного аналізу. Невичерпні можливості екстракції ІА елементів за участю органічних лігандів, особливо для Ніколу та Кобальту, для яких важко створити аніонні галогенідні комплекси, що екстрагуються, а псевдогалогенідні, частіше всього, в цих системах малоефективні.

Попередні дослідження показали, що утворення та екстракція ІА Ніколу та Кобальту з нітрозонафтолами та ціаніновими барвниками, як правило, ефективно проходять тоді, коли водний розчин має слаболужний або лужний характер. З іншого боку, добре відомо, що і інтенсивність забарвлення, і реакційна здатність основних, в тому числі і ціанінових барвників, в головним чином залежать від кислотності водного розчину. Тому вивчення кислотно-основних властивостей є важливою передумовою правильного вибору того чи іншого барвника в якості аналітичного реагенту, для розв'язання конкретного завдання та отримання достовірних результатів фотометричного визначення.

У даному розділі узагальнені відомості про дослідження кислотно-основних властивостей ціанінових барвників, так як представники цього класу сполук являються перспективними для екстракційно-фотометричного визначення Ніколу та Кобальту.

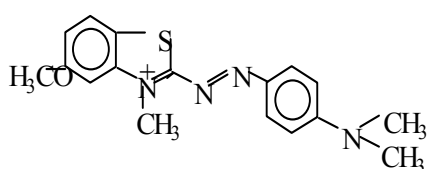
А.І.Кіпріанов з співробітниками [17] досліджували процеси знебарвлення ряду ціанінових барвників лугом та хлоридною кислотою. В результаті отримані відомості про вплив будови та природи замісників на основність барвників. Отримані дані досить не стандартні, так як кислотно-основні властивості реагентів досліджувалися в спиртових та водно-спиртових розчинах. Однак, добре відомі ефекти впливу природи розчинника на поведінку цих барвників у розчині.

У роботах [14,17] досліджений стан деяких ціанінових барвників та знайдені константи їх протонування та гідролізу. Показано, що найменша основність спостерігається у барвників астразонового жовтого 43 та астразонового оранжевого Ж. Найбільшу спорідненість до протону має астразоновий рожевий (AP2C). Структурні формули барвників приведені нижче.

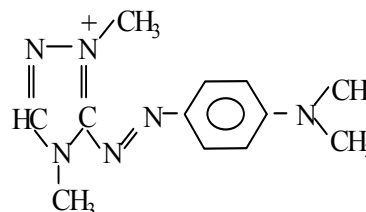
Цікаві дослідження проведені авторами роботи [16] по вивченню кислотно-основних властивостей ціанінових барвників на основі імідазо [1,2-а]бензімідазолу. Авторами замість функції кислотності Гаммета H_0 використано функцію кислотності

H_+ і показано, що введення метильного, фенільного та нітрофенільного радикалів значно впливає на основність барвників цього класу. Слід відмітити, що ці реагенти характеризуються дуже низькою основністю ($pK_{пр} = -2,39$), але розраховані за електронними спектрами значення молярних коефіцієнтів поглинання невисокі ($\epsilon = (1-3) \times 10^3$).

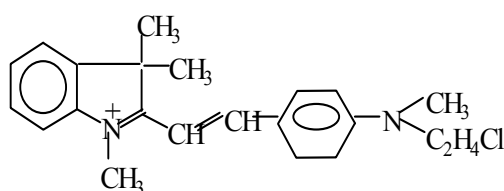
Спектрофотометрично досліджені кислотно-основні властивості симетричних ціанінових барвників (ДІК, ДІДК, ДІТК, ДОК, ДОІДК, ДАК, ДБТК, ДБОК, ДХК, ДХДК та ДХКІ) [9], а також несиметричні барвники – ДТВТІ, ДФВТІ, ДСТІ, ДДСТ та ДСНІ-Е, ЕДСІ, ДСЕХ, ДСЕТ, ДСНІ-Д, ДСФХ. На прикладі цих барвників показана ідентична роль функцій кислотності (H_0 або H_+), для визначення констант протонування.



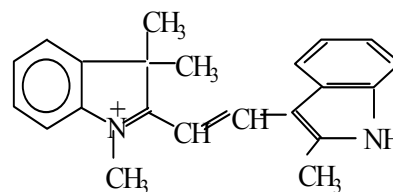
MMAD



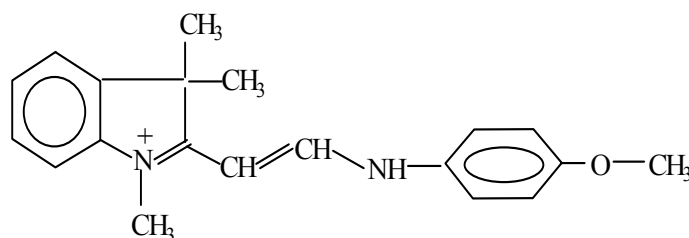
DTAM



AP2C



КОЖ



КЖ3

Порівнюючи здатність до протонування симетричних барвників з різною довжиною поліметинового ланцюгу, з'ясовано, що із збільшенням ланцюгу константи протонування збільшуються, тобто стійкість до кислот зменшується у ряді барвників: ДК > ДІДК > ДІТК, ДОІК > ДОІДК та ДХК > ДХДК. Дана оцінка впливу замісників біля атомів азоту симетричних барвників на їх кислотно-основні властивості. Показано також, що ступінь протонування барвників-стирилів визначається у першу чергу природою більш основного гетероциклу: стійкість до дії кислот зменшується у ряді барвників стирилів ЕДСІ > ДСТІ > ДСБІ-Е > ДСЕТ > ДСЕХ > ДСФХ. Результати дослідів показують, що здатність до протонування цих реагентів збільшується у ряді гетероциклічних залишків індоленін – бензтіазол – тіазол – хінолін. Основність барвників збільшується також при заміні залишку індоленіну на ядра 1н-бенз [е]індолу та 3н-бенз[д]індолу, а також низьку основність барвників ДФВТІ та ДТВТІ пояснюють ступінню ароматичності п'ятичленних гетероциклів. Цікаві дані отримані авторами праць [17] про вплив природи води (співвідношення $D_2O:H_2O$, талої, магнітної води) на протолітичні властивості ціанінових барвників. Обговорені питання взаємозв'язку квантовохімічних та протолітичних характеристик ціанінових барвників та їх застосування до пояснення механізму протолітичних реакцій. У роботі [16] досліджено також вплив хлоридів лужних та лужноземельних металів на кислотно-основні властивості ціанінових барвників, а також закономірності протонування та гідролізу бісціанінів.

Досліджені спектрофотометричні і протолітичні характеристики ціанінових барвників у водно-органічних розчинах. Авторами знайдено, що введення органічних розчинників (метанолу, етанолу, ацетону, діоксану та інших) у водний розчин барвнику приводить до розширення діапазону кислотності середовища існування однозарядної форми барвника. Наприклад, барвник – севрон брильянтовий-червоний (СБЧ) у водному розчині зберігає однозарядну форму у інтервалі рН 4-11, а водно-диметилформамідному (1:1) середовищі - при рН 1-12. Показано також, що вплив органічних розчинників на протоліз ціанінових барвників у лужних розчинах має складний характер та пов'язаний з різною реактивністю псевдооснов (РОН) барвників в конкретному водно-органічному розчині.

Висновки

Представлена загальна характеристика комплексних сполук елементів, а також найважливіших фотометричних та екстракційно-фотометричних методів визначення

цих металів. Показані недоліки, переваги та можливості аналітичного застосування ряду органічних реагентів у фотометричному аналізі. Приведені дані про основні барвники при визначення металів у вигляді іонних асоціатів, а також відомості про використання реагентів для розробки тест-методів на ці метали.

Узагальнена наукова інформація про іонні асоціати елементів з основними барвниками, які застосовують у фотометричному аналізі. Показаний вплив специфічних та загальних факторів на утворення та екстракцію ІА, а також перспективність дослідження в якості фотометричних реагентів ціанінових барвників. Проведений аналіз літературних даних про спектрофотометричні та протолітичні властивості ряду ціанінових барвників у залежності від їх будови, природи замісників, складу водного розчину.

Таким чином, в літературі описані методи фотометричного визначення мікрокількостей металів. Незважаючи на різноманітність цих методів, ряд питань, пов'язаних з чутливістю та селективністю, не розроблені. Тому, на наш погляд, систематичне вивчення ЦБ, як високочутливих реагентів для визначення мікрокількостей цих металів, є перспективним завданням аналітичної хімії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Малик А.К., Рао Л.Д. Спектрофотометрическое определение кобальта, никеля, палладия, меди, рутения и молибдена после экстракции их изоамилксантогенатов расплавленным нафталином // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т.55, №8. - С.830-833.
2. Коломиец Л.Л., Пилипенко Л.А., Жмудь И.М., Панфилова И.П. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа (III) с 4-(2-пиридилазо) резорцином в бинарных смесях // Журн. аналит. химии. - 1999. - Т.54, №1.- С.34-36.
3. Швоева О.П., Дедкова В.П., Гитлиц А.Г., Саввин С.Б. Тест-методы определения тяжелых металлов // Журн. аналит. химии. - 1997. - Т.52, №1.- С.89-93.
4. Панталер Р.П., Лебедь Н.Б., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Экспресс-тест для обнаружения и полуколичественного определения суммы тяжелых металлов в водах // Журн. аналит. химии. - 1997. - Т.52, №6.- С.642-646.
5. Горлач В.Ф., Табенська Т.В., Боряк А.Х., Могилевська О.В., Сухан В.В. Екстракція тіоціанатів кобальту (II) і заліза бензилпіридином // Укр. хим. журн. - 1996. - Т.62. №3.- С.49-51.
6. Гамбаров Д.Г., Чырагов Ф.М., Ахундзаде Г.Г., Абдуллаева Т.Э. Фотометрическое изучение комплексообразования Со(II) с бисдиантипирилфенилметанэтилендиимином в присутствии этилен-диамина // Органические реагенты в аналитической химии : Тез. докл. VII Всерос. Конф.- Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999.- 268с.
7. Камбурова М., Александров А. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта в почвах хлоридом нитротетразолового голубого // Журн. аналит. химии. - 1999. - Т.54,-№3.- С.277-280.