

УДК 543.422.5

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ОБЪЕКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2010 А. В. Дрозд, Н. А. Леонова

Исследовано комплексообразование V (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде с использованием ПАВ смешанного типа – этоксилаурилсульфат натрия. Светопоглощение комплексов остается неизменным для массовых долей этоксилаурилсульфата натрия 1.5–3%. Комплекс образуется в диапазоне pH=2.0–5.0. Растворимость комплекса в зависимости от pH имеет минимум при pH=3.5. Разработана методика определения микроколичеств V (V) в объектах растительного происхождения.

Ключевые слова: ванадий, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, водно-мицеллярная среда.

Ванадий – микроэлемент, который входит в состав микроорганизмов и принимает участие в регулировании углеводородного обмена, сердечно-сосудистой деятельности, стимулирует рост и репродукцию клеток. К числу продуктов, которые содержат ванадий, относят: рис, фасоль, картофель, ячмень, гречиху, зеленый салат и др. Ванадий и его соединения токсичны при избыточном поступлении в организм, их содержание подлежит контролю при оценке качества пищевых продуктов, сырья и питьевой воды. Именно эти свойства обуславливают необходимость мониторинга соединений ванадия в объектах окружающей среды. Разработка новых чувствительных, селективных и доступных методик определения микроколичеств этого металла в разных объектах является актуальной задачей.

Спектрофотометрический метод остается пока одним из востребованных среди широко используемых методов в аналитической практике. Простота эксперимента, которая не требует применения дорогого оборудования, универсальность и достаточная точность результатов определения делает метод экономически выгодным.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) – высокочувствительный органический реагент, с использованием которого разрабатываются [1, 2] новые методики спектрофотометрического определения ионов d-элементов. Известно использование ПАН для экстракционно-фотометрического определения ванадия [3, 4]. Комплексы ванадия (V) экстрагируются в хлороформ в диапазоне pH=3.5–4.5; экстракция уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении pH водной фазы. Последнюю особенность можно использовать для определения ванадия с ПАН в водно-мицеллярной среде.

Цель этой работы – изучить равновесие комплексообразования ванадия (V) с ПАН в водно-мицеллярной среде в зависимости от кислотности среды, разработать методику спектрофотометрического определения с использованием зависимости выхода комплексов от pH и опробовать ее применительно к объектам растительного происхождения.

Экспериментальная часть

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-46 в кюветах l=1 см.

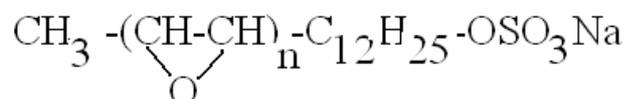
Величину pH измеряли иономером ЭВ-74 со стеклянным и аргентум хлоридным электродами непосредственно в кювете.

Раствор V (V) готовили из ванадиевого ангидрида (ч.д.а.). Навеску ангидрида перенесли в стакан, добавили 10 мл дистиллированной воды и 10 мл 5% раствора NaOH. Нагревали, не доводя до кипения. В процессе нагревания желтый раствор становится бесцветным. Раствор перенесли в мерную колбу на 1000 мл и довели до метки дистиллированной водой. Рабочие растворы готовили разбавлением аликвотной части стандартного раствора в дистиллированной воде.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол фирмы "Реанал" дополнительно очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта. Рабочий раствор с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения необходимой навески ПАН в 100 мл этилового спирта.

Раствор ПАВ для солюбилизации (коллоидного растворения) нерастворимых в воде комплексов с ПАН (этоксилированный лаурилсульфат натрия со средней молярной массой 700, гель с массовой долей основного вещества 70.1%, производитель фирма Cognis) готовили с массовой долей $\omega=15\%$, растворением навески в дистиллированной воде.

Формула ПАВ:



Этоксилированный лаурилсульфат натрия является анионным ПАВ смешанного типа, его радикал состоит из полярного оксиэтилированного и полярного углеводородного фрагмента. Так как комплексы ионов металлов с ПАН более растворимы в полярных органических растворителях (например, хлороформ), то в водно-мицеллярных средах полярным органическим растворителям более соответствует ПАВ смешанного типа.

Использовали один буферный раствор, содержащий бифталат калия с концентрацией 0.1 моль/л, гидрофосфат натрия (0.1 моль/л) и тетраборат натрия (0.05 моль/л) с $\text{pH}=6.5$, компоненты которого не образуют комплексных частиц с ванадием (V).

Изменение pH водно-мицеллярного раствора комплексов проводили титрованием буферных компонентов раствором хлоридной кислоты (0.5 моль/л), рабочий раствор которой готовили разбавлением HCl (конц.) марки "х.ч".

Спектры поглощения комплексов и их выход от pH измеряли на комплексе спектрофотометр-иономер с электродами для измерения pH в кювете. Через гибкий капилляр в кювету из микробюретки подавался раствор титранта (HCl, 0.5 моль/л). После каждой последовательной добавки титранта проводилось измерение pH и светопоглощения в диапазоне $\lambda=520-650$ нм. Такие измерения проводили как для раствора, содержащего ванадий, так и для раствора из холостого опыта. После вычитания из значений светопоглощения исследуемого раствора значений светопоглощений холостого опыта получали спектр поглощения комплексов ванадия с ПАН в зависимости от λ и pH .

Методика определения ванадия (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в продуктах растительного происхождения.

Навеску продукта растительного происхождения массой 10 г переносят в фарфоровый тигель и помещают в муфельную печь на 3 часа при температуре приблизительно 400°C (V_2O_5 взаимодействует с фарфором при температуре выше 475°C [5]). Обрабатывают осадок 40 мл NaOH, концентрации 1 моль/л при нагревании, потом фильтруют на бумажном фильтре, раствор нейтрализуют 8–9 мл хлоридной кислоты, концентрации 4 моль/л. Исследуемый раствор переносят в колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

В два стакана (вместимостью 100 мл) вводят аликвоты по 10 мл анализируемого раствора, прибавляют по 20 мл буферного раствора. Поочередно в стакан вносят электроды для измерения pH и прибавляют хлоридную кислоту (0.5 моль/л) в одном стакане до $\text{pH}=6.5-7.0$, а в другом до $\text{pH}=2.5$. Растворы переводят в мерные колбы, вместимостью 50 мл, прибавляют по 3.0 мл раствора ПАН ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Через 5–10 минут прибавляют по 10 мл сульфэтоксилата натрия ($\omega=15\%$), перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Измерение светопоглощения исследуемого раствора при $\text{pH}=2.5$ относительно исследуемого раствора при $\text{pH}=6.5$ проводят при $\lambda=560$ нм, в кювете с $l=1$ см. Концентрацию V (V) находят за предварительно построенным градуировочным графиком.

Обсуждение результатов

Ионы V (V) образуют с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом комплексное соединение красного цвета, растворимое в кислой водно-мицеллярной среде с максимумом поглощения при длине волны 560 нм.

На рис.1 приведена экспериментальная зависимость светопоглощения при λ_{max} в зависимости от массовой доли этоксилаурилсульфата натрия в воде. Светопоглощение остается практически постоянным в диапазоне $\omega=1.5-3.0\%$. В дальнейшем исследования проводили при $\omega=3\%$ ПАВ (рис.1).

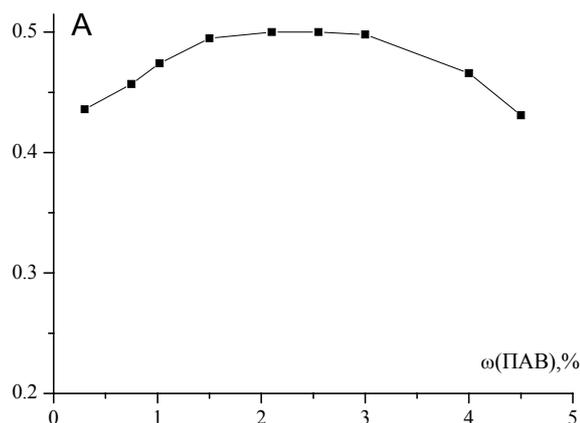


Рис. 1. Зависимость светопоглощения от массовой доли ПАВ в растворе.

Изучены зависимости растворимости комплекса от рН при постоянных значениях концентраций реагента и ванадия (V) и зависимость выхода комплексов от рН. Минимальная растворимость комплексов ванадия с ПАН наблюдается при рН=3.5. Растворимость комплексов ионов VO_2^+ с ПАН в водной среде без ПАВ близка к величине 2×10^{-6} моль/л, что указывает на невозможность количественного выделения комплекса в этой среде. Максимальный выход комплексного соединения V (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом наблюдается при рН=2.4–2.5 (рис. 2).

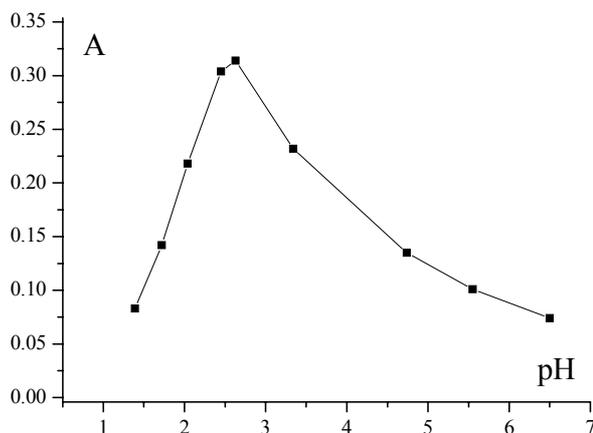


Рис. 2. Зависимость выхода комплекса V (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом от рН в водно-мицеллярной среде. $c(\text{VO}_2^+) = 2.04 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Как видно из рисунка 2, зависимость выхода комплексов ванадия (V) от рН наблюдается в диапазоне рН от 6.5 до 1.5. Тенденция уменьшения значений светопоглощений комплексов в кислой среде указывает на практически полное их разрушение при рН<1. При определении ванадия в реальных объектах можно проводить измерения в максимуме выхода комплекса рН=2.5 и рН полного разрушения, например при рН=1. Однако, измеренные нами зависимости светопоглощения комплексов с ПАН для Fe^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} в водно-мицеллярной среде показывают, что комплексы образуются и претерпевают разрушения в этой области рН. Все это исключает возможность использования измерений в сильнокислой среде. Использование измерений светопоглощений при рН>6.5 не представляется возможным, поскольку при рН=7 и выше в водно-мицеллярной среде образуются комплексы с ионом Zn^{2+} , который присутствует во многих объектах растительного происхождения. Таким образом, измерение светопоглощения в водно-мицеллярной среде при рН=6.5 и рН=2.5 исключает возможные помехи от комплексов ионов микроэлементов Zn^{2+} и Mn^{2+} . Следует также обратить внимание на то, что комплексы

Fe^{2+} , Ni^{2+} , и Cu^{2+} разрушаются при $\text{pH} < 2.5$. Значит, вклад светопоглощения этих комплексов остается постоянным и на величину разностного аналитического сигнала $A_{\text{pH}=2.5} - A_{\text{pH}=6.5}$ не оказывает влияния. Ионы Co^{2+} и Co^{3+} образуют в водно-мицеллярной среде комплексы, устойчивые и не изменяющие свою стехиометрию в широком диапазоне $\text{pH} = 9.0 - 0.0$. Значит, влияние светопоглощения комплексов кобальта на разностный аналитический сигнал также будет незначимым.

Состав комплекса $\text{V(V)}:1-(2\text{-пиридилазо})\text{-}2\text{-нафтол}=1:1$ определили с помощью метода изолярических серий и метода насыщения (рис. 3).

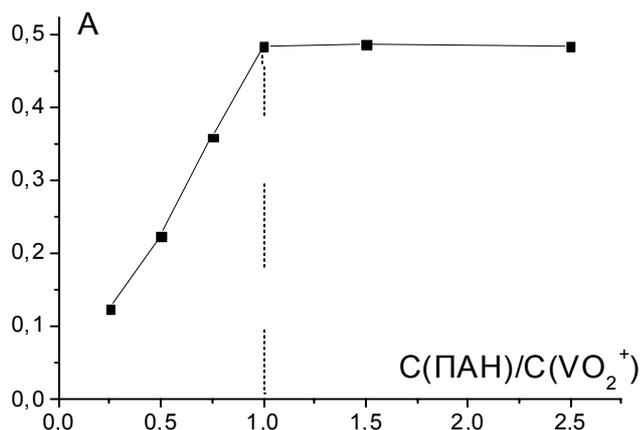


Рис. 3. Зависимость светопоглощения комплексов при 560 нм от соотношения концентраций ПАН и Ванадия(V). $c(\text{VO}_2^+) = 4.44 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 2.5$.

Экспериментально получен градуировочный график (рис. 4).

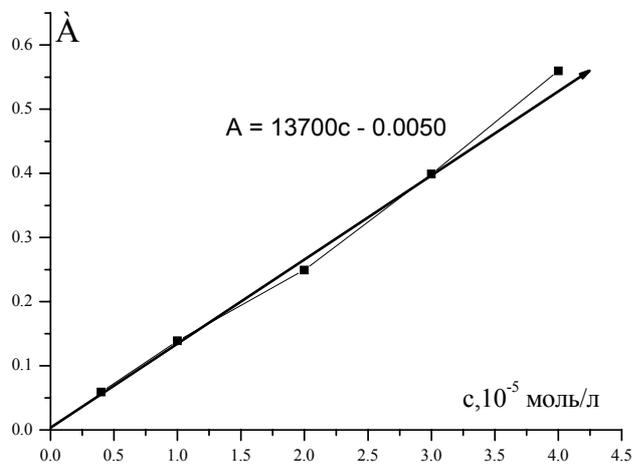


Рис. 4. График зависимости светопоглощения от концентрации комплекса ванадия (V) с ПАН при $\lambda = 560$ нм.

Рассматриваемый подход определения имеет преимущества по сравнению с экстракционно-фотометрической методикой определения ванадия с ПАН: отсутствие экстракции в органический растворитель и возможность измерений для одной и той же пробы при разных pH .

Концентрацию ванадия и массовую долю ванадия в анализируемой пробе рассчитывают по уравнениям:

$$c(\text{V}) = (A_{\text{pH}=2.5} - A_{\text{pH}=6.5}) / \epsilon,$$

$$\omega(\text{V}) = c(\text{V}) \cdot V_k \cdot V_K \cdot M(\text{V}) / V_A \cdot m_0$$

где концентрацию $c(V)$ находят за предварительно построенным градуировочным графиком, моль/л; V_k -объем колбы с раствором после выщелачивания, 0.05л; $V_{\text{к}}$ -объем колбы с водно-мицеллярным раствором комплексов, 0.05л; V_A -объем аликвоты раствора после выщелачивания, 0.01л; m_0 -масса пробы, 10г; $M(V)$ -молярная масса ванадия, 50.94г/моль.

Правильность результатов по методике проверена с использованием метода добавок.

Приведены примеры определения ванадия в рисе и картофеле (табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализа образцов риса и картофеля, масса пробы $m=10$ г.

Объект анализа	№ п/п	Добавлено		Найдено		
		$C(V), 10^{-6}$ моль/л	$C(V)_{\text{общая}}, 10^{-6}$ моль/л	$C(V), 10^{-6}$ моль/л	$S_c 10^{-6}$ моль/л	ω
рис	1	-	4.3	4.3	0.24	1.00±0.08 мг/кг
	2	-	4.5	4.5		
	3	-	4.3	4.3		
	4	3.2	8.0	4.8		
картофель	1	-	21	21	1.7	6.0±0.7 мг/кг
	2	-	25	25		
	3	-	23	23		
	4	16	40	24		

Выводы

Изучена зависимость выхода комплекса ванадия (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом от pH.

Разработана методика спектрофотометрического определения ванадия в объектах растительного происхождения с использованием выхода от pH.

Литература

1. Дрозд А.В., Баскир И.М. Одновременное определение цинка и кадмия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде по двумерным спектрам поглощения // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 1. – С. 16-19.
2. Arvand M., Abolghasemi S., Zanjanchi M.A. Simultaneous determination of zinc and copper (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in micellar media by Spectrophotometric H-point standart addition method // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 4. – С. 382-387.
3. Staten F.W., Huffman E.W. Colorimetric method for determination of vanadium employing 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol Anal Chem.- 1959.- V. 31.- P. 2003.
4. Kohara H. Скорость комплексообразования ванадия (V) с ПАН, солюбилизированным на поверхности положительно заряженных мицелл. - Jap. Analyst, 1978, v.27, N 1, p.45-48. - 348 –РЖХим., 1978, 12Г159.
5. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ./Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. – М.: Химия, 1984, 432 с.

Поступила в редакцию 9 августа 2010 г.

А. В. Дрозд, Н. О. Леонова. Спектрофотометричне визначення ванадію (V) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом в об'єктах рослинного походження.

Досліджено комплексоутворення V(V) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом в водно-міцелярному середовищі з використанням ПАР змішаного типу – етоксилаурилсульфат натрію. Світлопоглинання комплексів залишається незмінним для масових долей етоксилаурилсульфат натрію 1.5–3%. Комплекс утворюється в діапазоні pH=2.0–5.0. Розчинність комплексу в залежності від pH має мінімум при pH=3.5. Розроблена методика визначення мікрокількостей V (V) в об'єктах рослинного походження.

Ключові слова: ванадій, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, водно-міцелярне середовище.

A. V. Drozd, N. A. Leonova. Spectrophotometric determination of vanadium (V) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in objects of vegetable nature.

The complex formation of V (V) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in a water-micellar environment with surfactant of the mixed type, sodium ethoxylaurilsulfate, was investigated. Light absorption of the complexes remains invariable for the mass fraction of sodium ethoxylaurilsulfate 1.5–3%. The complex is formed in the range of pH=2.0–5.0. The solubility of the complex depending on the pH has a minimum at pH=3.5. The technique of determination of microquantities V (V) in objects of vegetable nature was developed.

Key words: vanadium, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, water-micellar environment.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).