

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТИТАНА (IV) С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ

Д.Р. Худайбердина^{1✉}, А.П. Назырова²

¹ Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Челябинск, Россия

✉ dkhudaiberdina@gmail.com

Аннотация. В статье представлены результаты исследования влияния неионогенных поверхностно-активных веществ на комплексообразование титана (IV) с трифенилметановым красителем бромпирогаллоловым красным (БПК). Также изучены оптимальные условия образования и свойства комплексов, влияние на комплексообразование органических растворителей различной природы. Изучены спектры поглощения и кинетика реакции образования комплексов состава БПК-ПАВ и Ti-БПК-ПАВ. В качестве неионогенных поверхностно-активных веществ выбраны ОП-7 и ОП-10, различающиеся длиной оксиэтиленовой цепи. Повышение концентрации ПАВ не приводит к батохромным или гипсохромным сдвигам на спектрах поглощения, однако при достижении концентрации ОП-7 до 0,07 % и ОП-10 до 0,008 % происходит увеличение оптической плотности раствора. При анализе кинетических зависимостей было обнаружено, что в отсутствие поверхностно-активных веществ в образующийся комплекс не стабилизируется в течение двух часов, в то время как при увеличении концентрации ОП-7 комплекс образуется в течении 16 минут и остается стабильным в течение длительного времени. В присутствии ОП-10 комплекс стабилизируется также за 16 минут и остается устойчивым около часа при концентрации 0,008 %, при дальнейшем увеличении концентрации происходит разрушении комплекса и падение оптической плотности. Присутствие в реакционной смеси органических растворителей, в частности ацетона, практически никак не влияет на оптическую плотность раствора органического реагента, но гипохромно воздействует на образующийся комплекс с титаном, что может свидетельствовать о проникновении ацетона во внутреннюю координационную сферу и разрушении соединения металла с органическим реагентом, на что указывает также выпадение осадка при достижении концентрации ацетона 40 %. Градуировочная зависимость Ti-БПК-ОП-10 линейна в диапазоне концентраций от $0,4 \cdot 10^{-5}$ до $9,6 \cdot 10^{-5}$ М, для системы Ti-БПК-ОП-7 этот интервал составляет $(0,4-8,0) \cdot 10^{-5}$ М. В большей степени комплексообразованию мешают ионы ванадия (V), алюминия (III). Мешающее влияние данных ионов можно устранить введением в систему лимоннокислого аммония и аскорбиновой кислоты. Используя экспериментальные данные и графические методы – метод отношения наклонов, метод молярных отношений и метод изобестической точки, – установили стехиометрический состав реагентов комплекса. В системах с ОП-7 и ОП-10 существуют две формы комплекса титана с БПК: в соотношении 1:2 и, при увеличении концентрации БПК, в соотношении 1:4. Графический метод Комаря показал, что наибольшей устойчивостью обладают комплексы с соотношением 1:4, константы устойчивости для систем Ti-БПК-ОП-10 и Ti-БПК-ОП-7 в этом случае составили соответственно $6 \cdot 10^{15}$ и $2,5 \cdot 10^{16}$.

Ключевые слова: комплексообразование, титан (IV), бромпирогаллоловый красный, поверхностно-активные вещества, спектрофотометрический анализ

Для цитирования: Худайбердина Д.Р., Назырова А.П. Влияние поверхностно-активных веществ на комплексообразование титана (IV) с бромпирогаллоловым красным // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 161–170. DOI: 10.14529/chem240416

THE EFFECT OF SURFACTANTS ON THE COMPLEXATION OF TITANIUM (IV) WITH BROMOPYROGALLOL RED

D.R. Khudaiberdina^{1✉}, A.P. Nazyrova²

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

² Federal centre for animal health, Chelyabinsk, Russia

✉ dkhudaiberdina@gmail.com

Abstract. The article presents the investigation results of the effect of nonionic surfactants on the complexation of titanium (IV) with bromopyrogallol red (BPR), a triphenylmethane dye. The optimal formation conditions, properties of complexes, and the effect of various organic solvents on the complexation have also been studied. The absorption spectra and kinetics of the complex formation reaction have been studied for compositions such as BPR-surfactant and Ti-BPR-surfactant. The substances OP-7 and OP-10, which differ by length of oxyethylene chain, have been selected as nonionic surfactants. An increase in the concentration of surfactants does not lead to bathochromic or hypsochromic shifts in the absorption spectra; however, when the concentration of OP-7 reaches 0.07% or OP-10 is up to 0.008%, the the solution absorbance increases. For kinetic dependences, it has been found that in the absence of surfactants the resulting complex does not stabilize for two hours, while with an increase in the concentration of OP-7, the complex forms within 16 minutes and remains stable for a long time. In the presence of OP-10, the complex also stabilizes in 16 minutes and remains stable for an hour at the concentration of 0.008%, with a further increase in concentration, the complex collapses and its absorbance decreases. The presence of organic solvents in the reaction mixture, in particular acetone, practically does not affect the absorbance of the organic reagent solution in any way, but hypochromically affects the resulting complex with titanium, which may indicate the penetration of acetone into the inner coordination sphere and the destruction of the metal compound with the organic reagent, which is also indicated by precipitation, if the acetone concentration reaches 40%. The calibration curve of Ti-BPR-OP-10 is linear in the concentration range from 0.4×10^{-5} to 9.6×10^{-5} M, for the Ti-BPR-OP-7 system this interval is $(0.4-8.0) \times 10^{-5}$ M. The complexation is hindered by vanadium (V) and aluminum (III) ions. The interfering effect of these ions can be eliminated by introducing ammonium citrate and ascorbic acid into the system. Using experimental data and graphical methods – the slope ratio method, the molar ratio method and the isobestic point method – the stoichiometric composition of the reagents in the complex has been established. In systems with OP-7 and OP-10, there are two forms of titanium complex with BPR: with the 1:2 ratio and, at increased BPR concentration, with the 1:4 ratio. Komar's graphical method has shown that complexes with the 1:4 ratio have the greatest stability, the stability constants for Ti-BPR-OP-10 and Ti-BPR-OP-7 systems in this case are 6×10^{15} and 2.5×10^{16} , respectively.

Keywords: complexation, titanium (IV), bromopyrogallol red, surfactants, spectrophotometric analysis.

For citation: Khudaiberdina D.R., Nazyrova A.P. The effect of surfactants on the complexation of titanium (IV) with bromopyrogallol red. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):161–170. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240416

Введение

В настоящее время титан используется в промышленности для получения композиционных твердосплавных материалов, а также его определение проводят в рудах, минералах, промышленных водах и технологических продуктах [1]. Применение титана обширно, поскольку он обладает отличной совместимостью с углепластиком, используемым в двигателях ракет, а также снижает коэффициент теплового расширения [2]. Способы количественного определения титана широко исследуются [3–6]. Спектр применения данного элемента растет с каждым годом, что требует также создания максимально экспрессных, чувствительных и избирательных методик его определения.

Значительную роль в возможности спектрофотометрического обнаружения титана играет его способность образовывать окрашенные комплексные соединения с различными веществами. На эту способность большое влияние оказывают не только сами участники реакции комплексообразования, но и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, которые выступают в роли модификаторов химических свойств агентов реакции.

В присутствии катионных ПАВ, например, Triton X-114, в реакции комплексообразования с металлами наблюдается увеличение числа координационных лигандов. Вследствие этого увеличивается интенсивность полосы поглощения образующегося комплекса, что позволяет увеличить не только чувствительность, но и точность метода, так как полосы становятся значительно тоньше [7].

Смесь анионных и катионных ПАВ может быть особенно эффективна для улучшения метрологических характеристик анализа благодаря двойному эффекту: катионные ПАВ увеличивают число лигандов за счет разрыхления гидратной оболочки металла, а анионные ПАВ сольбилизируют полученный комплекс, что необходимо для избирательного анализа ионов многих металлов. Лучший эффект выделения и концентрирования комплексного соединения может быть получен при соотношении катионного и анионного составляющих 1:2 [8].

При сравнении влияния ПАВ различной природы на оптическую плотность комплексного соединения не имеющего кислотных или основных групп замечено, что неионные ПАВ и анионные ПАВ увеличивают оптическую плотность значительно эффективнее, чем катионные ПАВ. Неионные ПАВ также имеют ещё одно преимущество в виде высокого молярного коэффициента поглощения и плато на графике его зависимости от pH, что позволяет проводить анализ в большем интервале концентраций и кислотности среды [9].

К свойствам катионных ПАВ можно также отнести образование ионных ассоциатов стехиометрического состава при взаимодействии КПАВ и реагентов, содержащих кислотные группы, что делает возможным использование этих ПАВ в реакциях комплексообразования металлов и хромофорных хелатообразующих реагентов. Литературные данные также показывают, что образование ассоциатов по ионизованным ауксохромным группам реагентов сопровождается бато- и гиперхромными эффектами, изменением протолитических свойств и растворимости реагентов. Неионные ПАВ практически не влияют на положения максимума той или иной формы реагента красителя, а только увеличивают оптическую плотность, в присутствии же катионных ПАВ положения максимумов смещены батохромно, это означает, что ассоциаты образуются в более кислой среде. Эти данные позволяют сделать вывод об эффективности применения именно КПАВ для реагентов с кислотными группами [10, 11].

Улучшение спектрофотометрических характеристик в присутствии ПАВ наблюдается чаще всего для комплексов металлов с трифенилметановыми красителями. Для красителей отличных от трифенилметановой группы существенное влияние ПАВ на сдвиг максимумов или на оптическую плотность практически не наблюдается [12].

Трифениловые красители используются из-за их комплексообразующих свойств. Красители этой группы способны образовывать окрашенные комплексы как с неметаллами, так и с металлами [13]. Для определения металлов используются специфичные красители- бромпирогаллоловый и пирогаллоловый красный благодаря их способности образовывать водорастворимые окрашенные комплексы с различными редкоземельными элементами в виде бинарных комплексов для их микроопределения [14–17].

В частности, при изучении влияния катионных поверхностно-активных веществ на комплексообразование титана (IV) и меди (II) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным показано, что депротонирование реагентов с помощью КПАВ приводит к повышению их реакционной способности и возможности комплексообразования в сильнокислых средах, что играет большую роль для воспроизводимости спектрофотометрического определения малых концентраций ионов металлов [18, 19].

Целью данной работы является изучение влияния неионных ПАВ на комплексообразование титана с бромпирогаллоловым красным, а также получение информации о свойствах образующегося комплекса и оптимальных условиях его образования.

Экспериментальная часть

В ходе выполнения работы использовались следующие реактивы: стандартный раствор титана, раствор бромпирогаллолового красного, растворы ОП-7 и ОП-10. Все растворы готовились растворением точной навески, рабочие растворы готовились из стандартных путем разбавления. Для создания и поддержания кислотности среды использовались буферные растворы с pH в интервале 1–5, для установления влияния органических растворителей использовались полярный апротонный растворитель – ацетон и полярный протонный растворитель – изопропиловый спирт.

Для регистрации оптической плотности исследуемых комплексов использовался Спектрофотометр ПЭ-5300. Кислотность растворов контролировалась с помощью рН-метра «Эксперт-001» с индикаторным стеклянным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Чтобы изучить комплексообразование титана с бромпирагаллоловым красным, необходимо изучить кинетику процесса; влияние на оптическую плотность концентрации компонентов, входящих в комплекс, а также показателя кислотности среды; влияние мешающих ионов на комплексообразование; изучить стехиометрию комплекса и произвести расчёты констант устойчивости комплексов.

Влияние концентрации компонентов изучали путем приготовления растворов с переменной концентрацией определяемого компонента. За оптимальную концентрацию принималась та, при которой светопоглощение комплекса максимально.

Для определения соотношения компонентов, входящих в комплекс, использовали метод отношения наклонов, метод изобестической точки и метод молярных отношений.

Для определения стехиометрических коэффициентов по методу отношения наклонов использовали отношение тангенсов углов наклонов прямолинейных участков зависимости оптической плотности от концентрации бромпирагаллолового красного и тангенса угла наклона градуировочного графика.

Для определения стехиометрического коэффициента реагента по методу молярных отношений была построена зависимость $A-C_r/C_m$, для расчёта коэффициента n использовали предельные значения оптической плотности раствора реагента и раствора комплекса A , а также концентрации металла C_m и реагента C_r по формуле

$$n = \frac{A_{\text{ПР}} / (C_m l)}{A_{\text{ПР}}' / (C_r l)}. \quad (1)$$

Определение стехиометрического коэффициента реагента по методу изобестической точки проводили с помощью графической зависимости $A-C_r/(C_r+C_m)$, определяли абсциссу изобестической точки и с помощью неё рассчитывали коэффициент n по уравнению

$$\frac{C_r}{C_r + C_m} = \frac{n}{n + 1}. \quad (2)$$

Константу устойчивости K_p и коэффициент молярного поглощения ε_K анализируемого комплекса определяли, используя графическую интерпретацию метода Комаря – Толмачева. При определении ε_K и K_p , как и в аналитическом варианте, измеряют оптические плотности растворов с различными концентрациями реагирующих компонентов, но при постоянном стехиометрически требуемом соотношении. По данным измерения оптической плотности растворов строят график в координатах $Cl/A - l^{n+1}\sqrt{A^n}$, по которому находят сначала ε_K , а затем, определив угловой коэффициент прямой ($b = Q$), рассчитывают константу равновесия по уравнению [20]:

$$K_p = \frac{C_H^n l^n}{n^n \varepsilon_K Q^{n+1}} = \left(\frac{C_H l}{n} \right)^n \frac{1}{\varepsilon_K b^{n+1}}, \quad (3)$$

где C_H – концентрация ионов водорода, l – оптическая длина кюветы, см.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения. Спектры поглощения комплексов были сняты в присутствии неионных поверхностно-активных веществ различной концентрации в широком интервале длин волн. Результаты приведены на рис. 1, 2.

При определении аналитической длины волны было замечено, что при повышении концентрации ОП-7 и ОП-10 заметных гипсохромных или батохромных сдвигов не происходит, однако при увеличении концентрации ОП-7 до 0,07 % и ОП-10 до 0,008 % происходит увеличение оптической плотности раствора.

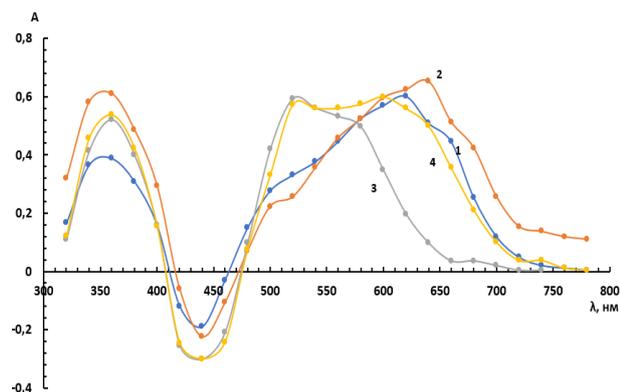


Рис. 1. Спектры поглощения раствора комплекса реагента с титаном (IV) с концентрациями $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М, при различной концентрации ОП-10, при постоянном pH 1,5: 1 – ОП-10 0 %; 2 – ОП-10 0,07 %; 3 – ОП-10 0,008 %; 4 – ОП-10 0,3 %

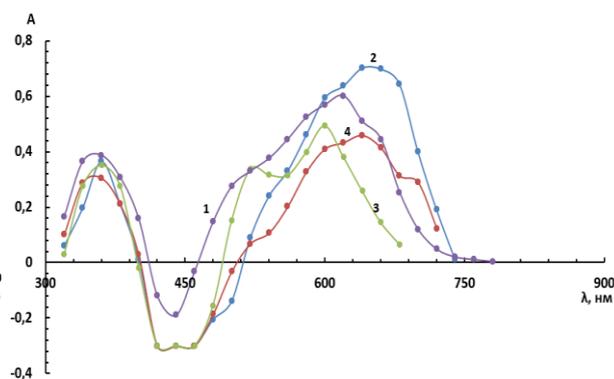


Рис. 2. Спектры поглощения раствора комплекса реагента с титаном (IV) с концентрациями $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М, при различной концентрации ОП-7, при постоянном pH 1,5: 1 – ОП-7 0 %; 2 – ОП-7 0,008 %; 3 – ОП-7 0,07 %; 4 – ОП-7 0,3 %

Кинетика комплексообразования. Путем построения кинетических кривых в координатах $A-t$ (с), полученных измерением оптической плотности через равные промежутки времени, было определено время образования комплексов. При анализе кинетических зависимостей было обнаружено, что в отсутствие стабилизирующих реагентов комплекс не стабилизируется за два часа. При увеличении концентрации ОП-7 комплекс образуется в течение 16 минут и остается стабильным на протяжении двух часов с концентрацией ОП-7 0,07 % и в течение одного часа с концентрацией 0,3 %. Таким образом оптимальная концентрация ОП-7 составила 0,07 %. В присутствии ОП-10 комплекс стабилизируется за 16 минут и остается стабильным час при концентрации 0,008 %, при дальнейшем увеличении концентрации происходит разрушение комплекса и падение оптической плотности, поэтому концентрация 0,008 % в системе с ОП-10 является наиболее оптимальной. Кинетические кривые приведены на рис. 3, 4.

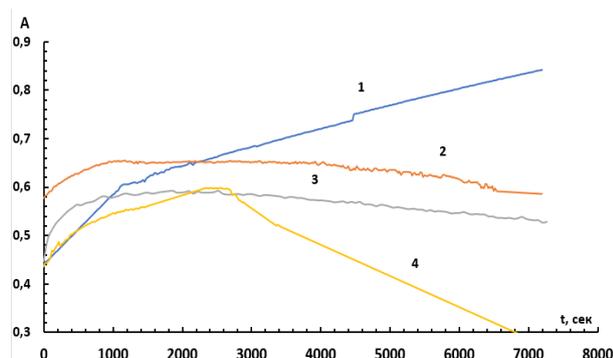


Рис. 3. Кинетическая зависимость оптической плотности раствора реагента с титаном (VI) ($C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М, pH 1,5) от времени: 1 – ОП-10 0 %; 2 – ОП-10 0,008 %; 3 – ОП-10 0,07 %; 4 – ОП-10 0,3 %

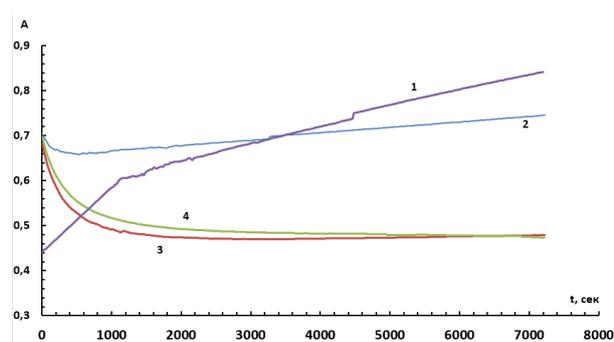


Рис. 4. Кинетическая зависимость оптической плотности раствора реагента с титаном (VI) ($C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М, pH 1,5) от времени: 1 – ОП-7 0 %; 2 – ОП-7 0,008 %; 3 – ОП-7 0,07 %; 4 – ОП-7 0,3 %

Определение оптимального pH. В ходе изучения зависимости оптической плотности комплекса от pH был выбран интервал, позволяющий получить максимальную оптическую плотность: 3–3,5 для системы Ti(IV)-БПК-ОП-10 и 3,5–3,7 – для системы Ti(IV)-БПК-ОП-7. Известно, что при данном pH в растворе существует форма H_2R -бромпирогаллолового красного, которая и образует комплекс с ионом титана (IV) [21]. Графические зависимости оптической плотности образующихся комплексов от кислотности среды приведены на рис. 5, 6.

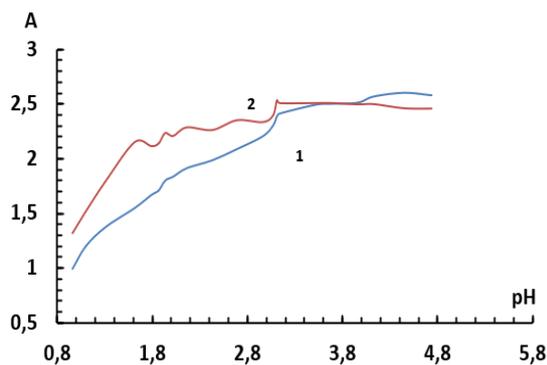


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от рН для раствора реагента $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 1 – $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$, 2 – $C(\text{ОП-7}) = 0,07$

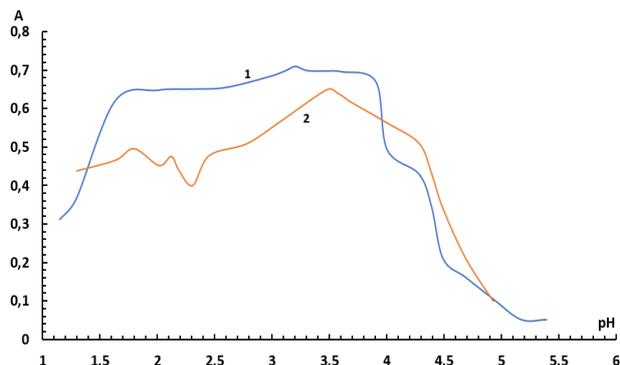


Рис. 6. Зависимость оптической плотности от рН для раствора комплекса $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C(\text{БПК}) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, 1 – $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$, 2 – $C(\text{ОП-7}) = 0,07 \%$

Таким образом, были выбраны значения рН растворов, при которых проводили дальнейшие опыты, данные представлены в табл. 1.

Таблица 1
Оптимальный интервал рН в системах с ОП-10 и ОП-7

MeR	рН
БПК–Ti–ОП-10	3,00–3,50
БПК–Ti–ОП-7	3,50–3,70

Влияние концентрации бромпирагаллолового красного. На рис. 7, 8 представлены зависимости оптической плотности от концентрации БПК для растворов БПК-ПАВ и комплекса Ti-БПК-ПАВ соответственно.

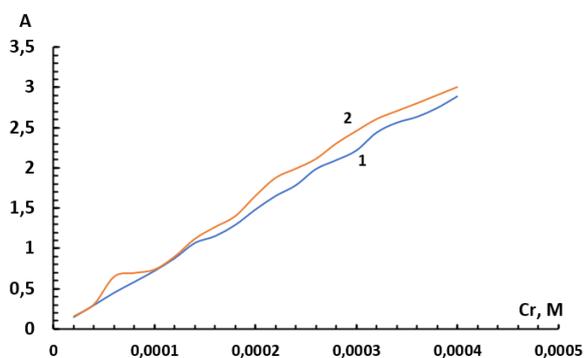


Рис. 7. Влияние концентрации БПК на оптическую плотность раствора реагента при рН 3,5: 1 – $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$, 2 – $C(\text{ОП-7}) = 0,07 \%$

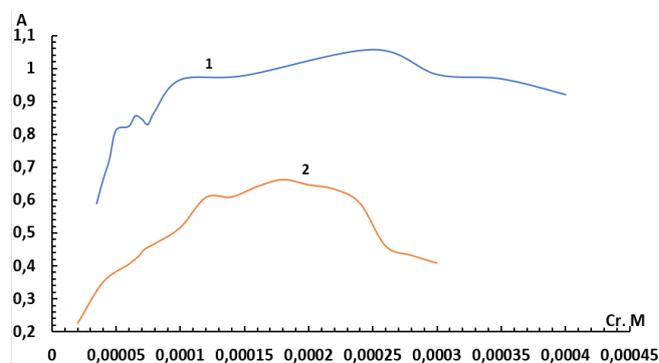


Рис. 8. Влияние концентрации БПК на оптическую плотность раствора комплекса при рН 3,5, $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, 1 – $C(\text{ОП-10}) = 0,008 \%$, 2 – $C(\text{ОП-7}) = 0,07 \%$

На основании этих зависимостей были подобраны наиболее эффективные концентрации компонентов комплекса, позволяющие получить высокие значения оптических плотностей. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2
Оптимальные концентрации компонентов в комплексе

Компонент	Концентрация, моль/л	
	БПК+Ti+ОП-10	БПК+Ti+ОП-7
БПК	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
ОП-10	$1,2 \cdot 10^{-4}$	–
ОП-7	–	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Влияние органического растворителя. Для изучения влияния растворителей на комплексообразование согласно ранее полученным данным были приготовлены растворы с добавлением соответствующего растворителя. На рис. 9, 10 приведены зависимости оптической плотности раствора Ti-БПК-ОП-7 от концентрации введенного органического растворителя. Аналогичный опыт был проведен для системы Ti-БПК-ОП-10.

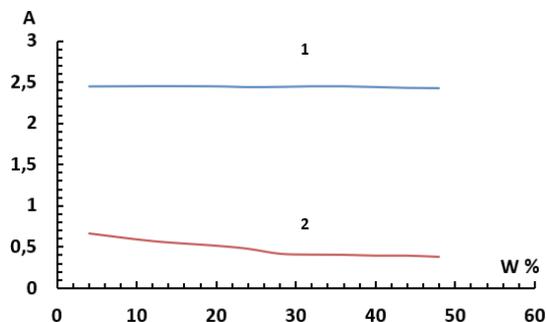


Рис. 9. Зависимость оптической плотности раствора реагента (1) и комплекса (2) от концентрации изопропилового спирта при $l = 10$ мм, $\text{pH} = 3,5$, $C(\text{БПК}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ М, $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{ОП-7}) = 0,07$ %

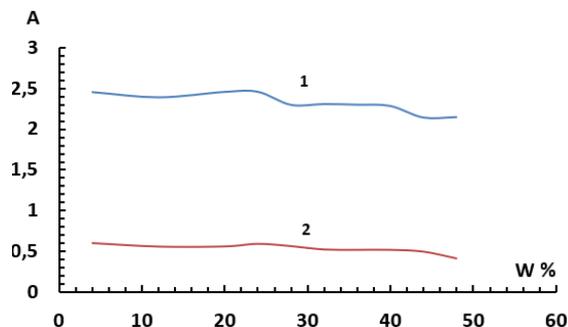


Рис. 10. Зависимость оптической плотности раствора реагента (1) и комплекса (2) от концентрации ацетона при $l = 10$ мм, $\text{pH} = 3,5$, $C(\text{БПК}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ М, $C(\text{Ti}) = 3,12 \cdot 10^{-5}$ М, $C(\text{ОП-7}) = 0,07$ %

При добавлении в систему ацетона выше 40 % наблюдалось выпадение осадка. Полученные результаты позволяют показывать, что введение органических растворителей практически не влияет на оптическую плотность растворов реагента и негативно, гипохромно, влияет на оптическую плотность раствора комплекса.

Отрицательное влияние органических растворителей на оптическую плотность раствора комплекса может свидетельствовать о проникновении их во внутреннюю координационную сферу и разрушении соединения металла с органическим реагентом, на что указывает также выпадение осадка при достижении высоких концентраций органических растворителей в растворе.

Один из используемых в работе – ацетон – обладает высоким донорным числом ($\text{DN} = 17,0$), но меньшим, чем у воды ($\text{DN} = 18,0$). Акцепторное число ацетона значительно ниже, чем у воды (12,5 и 54,8 соответственно). Уменьшение ϵ (диэлектрической проницаемости) по мере добавления ацетона ($\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 81,0$; $\epsilon(\text{ацетона}) = 20,7$) способствует процессам ассоциации ионов, что приводит к дополнительной стабилизации комплексных соединений. Однако, ацетон – растворитель координирующий, поэтому вполне вероятно, что его молекулы будут входить во внутреннюю координационную сферу. Это влияние ацетона можно рассматривать как отрицательное, так как разрушая комплекс и одновременно с этим влияя на сольватируемость реагентов он может привести к выпадению осадка.

Еще одним используемым в работе растворителем является изопропиловый спирт. Большинство растворов реагентов готовятся именно в смеси воды и изопропилового спирта. Донорное число изопропилового спирта (36) гораздо выше, чем у ацетона, по-видимому, при низком донорном числе комплекс и краситель перестают растворяться и выпадают в осадок [22–23].

Влияние мешающих компонентов. Для определения влияния мешающих компонентов были приготовлены растворы исследуемых комплексов с различной концентрацией ионов, потенциально оказывающих мешающее воздействие. За мешающие ионы принимались те, присутствие которых в растворе приводит к изменению оптической плотности на 5 и более %. Результаты приведены в табл. 3.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что анализу сильно мешают ионы ванадия (V), алюминия (III). Мешающее влияние данных ионов можно устранить введением в систему лимоннокислого аммония и аскорбиновой кислоты.

Соотношения концентрации ионов, мешающих определению титана

Ион	Соль	$C_{\text{ион}}/C_{\text{Ti}}$	
		Ti+БПК+ОП-10	Ti+БПК+ОП-7
V^{5+}	$NaVO_3$	1	1
Al^{3+}	$AlCl_3$	2	2
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3$	5	5
Cr^{6+}	$K_2Cr_2O_7$	5	5
Ni^{3+}	$NiSO_4$	20	10
NO_3^-	$NaNO_3$	5	5
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	> 300	> 300

Влияние концентрации Ti. Для определения концентрации титана фотометрировали растворы с различной концентрацией металла, после чего строили градуировочные зависимости в координатах оптическая плотность – концентрация титана (моль/л). Зависимости приведены на рис. 11, 12.

Для системы Ti(IV)-БПК-ОП-10 пределы для градуировки составили $(0,4-9,6) \cdot 10^{-5}$ М, градуировочная характеристика: $y = 2,16 \cdot 10^4 x$, для системы Ti(IV)-БПК-ОП-7 – $(0,4-8,0) \cdot 10^{-5}$ М, градуировочная характеристика: $y = 2 \cdot 10^4 x$.

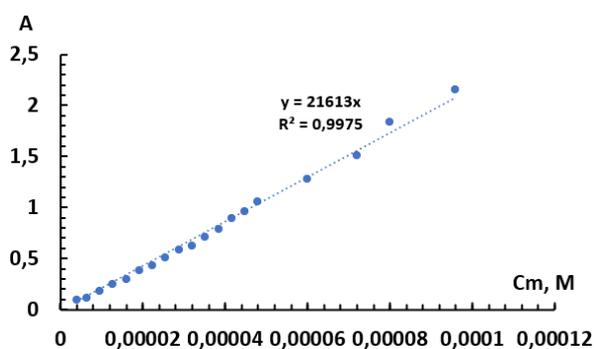


Рис. 11. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации титана: при $l = 10$ мм, $pH = 3,5$, $C(\text{БПК}) = 1,5 \cdot 10^{-4}$ М, $C(\text{ОП-10}) = 0,008$ %

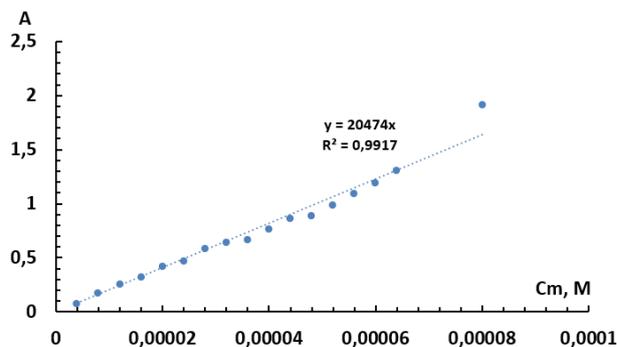


Рис. 12. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации титана: при $l = 10$ мм, $pH = 3,5$, $C(\text{БПК}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ М, $C(\text{ОП-7}) = 0,07$ %

Определение состава комплексного соединения. Изучение стехиометрии тремя методами позволило прийти к выводу, что в системах с ОП-7 и ОП-10 существуют две формы комплекса титана с БПК, со стехиометрией 1:2 и, при увеличении концентрации БПК, 1:4. Стехиометрические коэффициенты систем представлены в табл. 4, 5.

Таблица 4
Стехиометрические коэффициенты БПК в присутствии ОП-10

Метод определения коэффициента	Соотношение m:n в пределах концентраций органического реагента	
	$(3,5-6,5) \cdot 10^{-5}$ М	$(0,7-2,0) \cdot 10^{-4}$ М
Метод молярных отношений	1:2	1:4
Метод изобестической точки	1:2	1:4
Метод отношения наклонов	1:2	1:4

Таблица 5
Стехиометрические коэффициенты БПК в присутствии ОП-7

Метод определения коэффициента	Соотношение m:n в пределах концентраций органического реагента	
	$(2-7,5) \cdot 10^{-5}$ М	$(0,8-2,0) \cdot 10^{-4}$ М
Метод молярных отношений	1:2	1:4
Метод изобестической точки	1:2	1:4
Метод отношения наклонов	1:4	1:4

Данные о форме БПК в растворе с $pH = 3$ позволили предположить структуры полученных комплексов. В комплексе со стехиометрическим отношением 1:2 координационное число титана

на 6, этот комплекс достигает устойчивости благодаря двум замкнутым циклам с координационными связями. В комплексе 1:4 координационное число титана 8, что возможно, поскольку частица $Ti \rightarrow O$ имеет в растворе октаэдрическую координацию, которая может сохраниться и при замещении на ионы бромпирогаллолового красного [24, 25]. Данный комплекс обладает хорошей устойчивостью из-за уже четырех замкнутых через титан циклов с координационными связями, его структурная формула приведена на рис. 13.

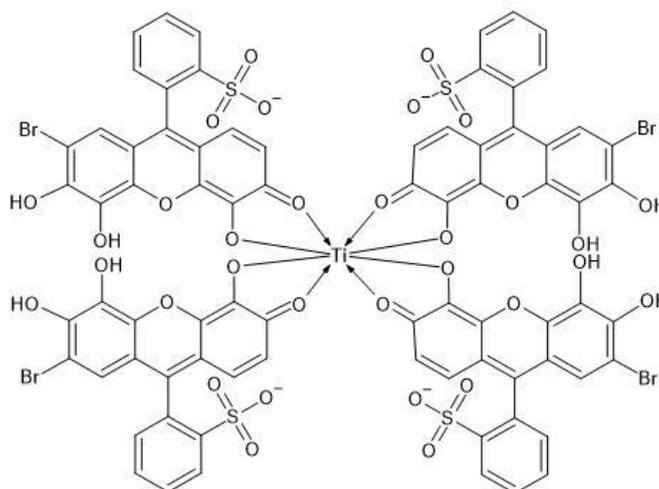


Рис. 13. Предполагаемая структура комплексного соединения бромпирогаллолового красного с титаном (IV) в соотношении 1:4

Константа устойчивости. С использованием графической интерпретации метода Комаря определили константы устойчивости комплексов различного состава, образующихся в присутствии ОП-10 и ОП-7. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

Константы устойчивости комплексов различного состава

Стабилизирующий реагент в системе Ti(IV)-БПК	Соотношение m:n	
	1:2	1:4
ОП-10	$2 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{15}$
ОП-7	$4,98 \cdot 10^{12}$	$2,49 \cdot 10^{16}$

Выводы

Таким образом, на основании всего вышеизложенного можно сделать вывод о том, что бромпирогаллоловый красный, стабилизированный неионными ПАВ, является перспективным реагентом для количественного определения титана (IV) с высокой чувствительностью, избирательностью и экспрессностью.

Список источников

1. *Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R. et al.* // Biomedical applications of titanium and its alloys. 2008. No. 60. P. 46. DOI: 10.1007/s11837-008-0031-1
2. *Boyer R.R.* // Adv Perform Mater. 1995. No. 2. P. 349.
3. Люминесцентный способ определения титана: пат. 256332 А1 СССР/1237404/23-26: заявл. 05.05.1968; опубл. 04.11.1969; заявитель Институт общей и неорганической химии АН Украинской ССР.
4. Способ определения титана: пат. 256336 А1 СССР/1210130/23-26: заявл. 08.01.1968; опубл. 04.11.1969 / М.К. Ахмедли, Н.Н. Басаргин, М.М. Ширинов; заявитель Азербайджанский государственный университет им. С. М. Кирова.
5. *Dai Y., Tian L., Zou D., Cao S.* // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. No. 474. P. 26. DOI: 10.1088/1755-1315/474/5/052030

6. *Симаков П.Е.* Концентрирование и определение микроколичеств молибдена(VI), циркония(IV) и титана(IV) в породах и сплавах полимерными комплексообразующими: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Орловский государственный университет. М., 2010. 21 с.
7. *Racheva P.V., Milcheva N.P., Genc F. et al.* // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2021. No. 262. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120106
8. *Akl Z. F.* // *Chemical Papers*. 2021. No. 75 (11). P. 5729. DOI: 10.1007/s11696-021-01752-2
9. *Даидэндэв Бурмаа, Иванов В.М., Физуровская В.Н.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2000. Т. 41, № 2. С. 115. EDN: ESDBCJ
10. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2005. Т. 43, № 5. С. 291.
11. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2018. Т. 8, вып. 1. С. 39. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-1-39-53
12. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2019. Т. 9, вып. 1. С. 28. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-28-38
13. *Амиров Р.Р., Мирсайязнова С.А., Петрова А.А. и др.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2007. Т. 149, кн. 4. С. 39. EDN: JJTQZB
14. *Susmitha K., Thirumalachary M., Singh T.C. et al.* // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2014. No. 59 (1). P. 2265. DOI: 10.4067/S0717-97072014000100005
15. *Salveson P.J., Haerianardakani S., Thuy-Boun A. et al.* // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. No. 140 (37). P. 11745. DOI: 10.1021/jacs.8b06568
16. *Belsare G.W., Zade A.B., Kalbende P.P. et al.* // *Der Pharma Chemica*. 2019. No. 4 (3). P. 1226.
17. *Zade A.B., Dhere A. S.* // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2013. No. 90 (9). P. 1367.
18. *Мамедова А.М., Иванов В.М., Ахмедов С.А.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2004. Т. 45, № 2. С. 117. EDN: HBOCTL
19. *Мамедова А.М., Иванов В.М., Ахмедов С.А.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2003. Т. 44, № 5. С. 304. EDN: HBOCFP
20. *Калинкин И.П., Булатов М.И.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд., перераб. М.: Книга по требованию, 2013. 432 с.
21. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2002. Т. 43, № 3. С. 167. EDN: ESDCSH
22. *Аль Ансари С.В., Чернова М.В., Попова Т.В. и др.* // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, вып. 1. С. 159. EDN: TABERN
23. *Payehghadr M., Hashemi S.E.* // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2017. No. 89. P. 253–271. DOI: 10.1007/s10847-017-0759-8
24. *Эйхгорн Г.* Неорганическая биохимия. М.: МИР, 1978. 716 с.
25. *Пилипенко В.А., Пономарь В.Н., Пилипенко И.В.* // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2: Физика. Математика. Информатика. 2004. Т. 3. С. 53.

Худайбердина Динара Раисовна – ассистент кафедры аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: dkhudaiberdina@gmail.com

Назырова Анастасия Павловна – химик, химико-токсикологический отдел, Федеральный центр охраны здоровья животных, Челябинск, Россия. E-mail: nazyrova31@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 14 мая 2024 г.
The article was submitted 14 May 2024.*