

# Аналитическая химия

УДК 543.422.7

## ВЛИЯНИЕ ОП-7 И ОП-10 НА ОБРАЗОВАНИЕ САЛИЦИЛФЛУОРОНАТА МОЛИБДЕНА (VI)

Э.И. Руденко, М.В. Зайцева, О.Д. Цыбуляк, Е.И. Данилина

Спектрофотометрическими методами изучено влияние неионных ПАВ на образование салицилфлуороната молибдена (VI). Показано, что интервалы оптимальной кислотности по соляной кислоте составляют 0,075...0,35 М при использовании ОП-7 и 0,05...0,30 М при использовании ОП-10. Аналитической формой для спектрофотометрического определения молибдена является нейтральный хелат-аддукт с соотношением металл : реагент : ОП-7, равным 1 : 3,5 : 2, который характеризуется хорошо разрешенной полосой поглощения с максимумом при 520 нм и молярным коэффициентом поглощения, равным  $1,14 \cdot 10^5$ . Градуировочные графики линейны в широком интервале концентраций молибдена для нескольких вариантов определения с использованием ОП-7 и ОП-10, соляной и серной кислот, относительное стандартное отклонение не превышает 0,014. Проведено сравнение полученных вариантов с вариантом спектрофотометрического определения молибдена с использованием катионных ПАВ и желатины.

*Ключевые слова:* спектрофотометрический анализ, молибден, салицилфлуорон, неионные ПАВ, ОП-7, ОП-10, гидрофильные органические растворители, стехиометрия комплексообразования.

### Введение

Для стабилизации растворов триоксифлуоронатов молибдена в традиционном варианте [1] используют желатину, комплексообразование проводят при оптимальном значении pH 1...2 в присутствии 20...30 %-ной концентрации этанола. В этих условиях образуется стехиометрический нейтральный хелат с соотношением металл : реагент = 1 : 2. Можно проводить определение молибдена с триоксифлуоронами (ТОФ) и в отсутствие желатины, при этом для достижения максимальных значений аналитического сигнала и для стабилизации растворов хелатов увеличивают концентрацию этанола или других гидрофильных органических растворителей [2]. В качестве стабилизаторов хелатов молибдена с ТОФ достаточно широко применяют синтетические поверхностно-активные вещества, главным образом КПАВ [3–8]. Так, в работе [8] спектрофотометрическими методами изучено равновесие в системе молибден (VI)–салицилфлуорон–КПАВ. Установлено, что хелат, полученный с использованием хлорида цетилпиридиния, образуется в интервале концентраций серной или соляной кислоты 0,2...1,0 М, характеризуется молярным отношением компонентов  $Mo : R : ПАВ = 1 : 4 : 2$  и значением молярного коэффициента поглощения  $1,58 \cdot 10^5$  при длине волны  $\lambda = 525$  нм. Относительное стандартное отклонение результатов составляет 0,030.

Целью данной работы явилось изучение комплексообразования молибдена (VI) с салицилфлуороном с использованием неионных ПАВ – ОП-7 и ОП-10, которые отличаются друг от друга длиной оксиэтиленовой цепи в составе молекулы. Представляло интерес изучение стехиометрии комплексообразования, проверка различных факторов, влияющих на выход хелатов, в том числе влияние природы и концентрации гидрофильных органических растворителей, а также сравнение полученных результатов с результатами исследования равновесий в системе молибден (VI)–салицилфлуорон–цетилпиридиний.

### Экспериментальная часть

В работе использовали 0,1 %-ные растворы салицилфлуорона ( $2,97 \cdot 10^{-3}$  М), которые готовили растворением точных навесок препарата марки «ч.д.а» в 2-пропаноле после предварительного растирания с концентрированными минеральными кислотами (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Раствор готов к использованию сразу и устойчив в течение 6 дней.

Стандартный раствор молибдена с концентрацией 1 мг/мл ( $1,04 \cdot 10^{-2}$  М) готовили растворением соответствующей навески оксида молибдена MoO<sub>3</sub> марки «ч.д.а» в 10 мл 10 %-ного раствора щелочи (NaOH) с последующим разбавлением дистиллированной водой до 1 л.

Рабочий раствор молибдена с концентрацией 10 мкг/мл готовили разбавлением стандартного раствора в день употребления.

Растворы ОП-7 и ОП-10 с концентрацией 1 % готовили растворением соответствующих навесок в воде. Растворы устойчивы в течение 4 дней.

Растворы HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6 М, готовили соответствующим разбавлением из концентрированных растворов. Использовали после стандартизации общепринятым способом.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: к рабочему раствору молибдена при перемешивании добавляли раствор минеральной кислоты для создания нужной кислотности, рассчитанные количества стабилизатора (ОП-7 или ОП-10) и раствора салицилфлуорона, разбавляли до 10 мл водой и тщательно перемешивали. Полученные растворы выдерживали в течение 20 мин, затем фотометрировали относительно раствора реагента при аналитической длине волны 520 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Оптическую плотность раствора реагента измеряли относительно воды в тех же условиях.

### Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения растворов комплексных соединений, снятые в 0,2 М HCl при достаточно высоких концентрациях реагента и ОП-7, характеризуются хорошо разрешенной полосой с одним максимумом при 520 нм, полушириной 32 нм и молярным коэффициентом погашения  $1,14 \cdot 10^5$ . При уменьшении концентрации стабилизатора наблюдается постепенное уменьшение интенсивности поглощения, сначала без значительных изменений формы кривых, затем, при введении в систему достаточно низких концентраций стабилизатора, на кривых светопоглощения появляется перегиб в интервале длин волн 550...560 нм, наряду с основным максимумом 520 нм, что придает кривым седлообразный вид и увеличивает их ширину. В отсутствие стабилизатора наблюдается широкая малоинтенсивная полоса поглощения с размытым максимумом в области 490...530 нм, которая отвечает образованию с небольшим выходом бинарного комплексного соединения.

Кривые светопоглощения, имеющие характерный седлообразный вид, появляются также при оптимальной концентрации стабилизатора и небольшом избытке реагента по отношению к металлу и принадлежат, по-видимому, промежуточным комплексным соединениям, отличающимся по составу от изучаемого хелата, доминирующего в оптимальных условиях проведения эксперимента.

Изучение влияния концентрации минеральных кислот на образование салицилфлуороната молибдена проводили при использовании ОП-7 и ОП-10 и достаточно высоких концентрациях реагента и стабилизаторов, при этом концентрация 2-пропанола соответствовала 2,5...3 %, вводимой вместе с реагентом. Как видно из рис. 1, солянокислая среда при комплексообразовании имеет преимущества по сравнению с сернокислой средой. Интервалы оптимальной кислотности, создаваемой HCl, равны 0,075...0,35 М при использовании ОП-7 и 0,05...0,30 М при использовании ОП-10. Природа стабилизаторов мало сказывается как на результатах определения оптимальной кислотности, так и значениях молярных коэффициентов погашения. При концентрации минеральных кислот  $\leq 0,01$  М (pH $\geq 2$ ) наблюдаются конкурирующие реакции, связанные с индикаторными свойствами реагента – образованием молекулярной формы салицилфлуорона. При использовании оптимальной кислотности в исследуемых растворах доминирует протонированная форма салицилфлуорона, поэтому оптическая плотность растворов реагента имеет низкие значения.

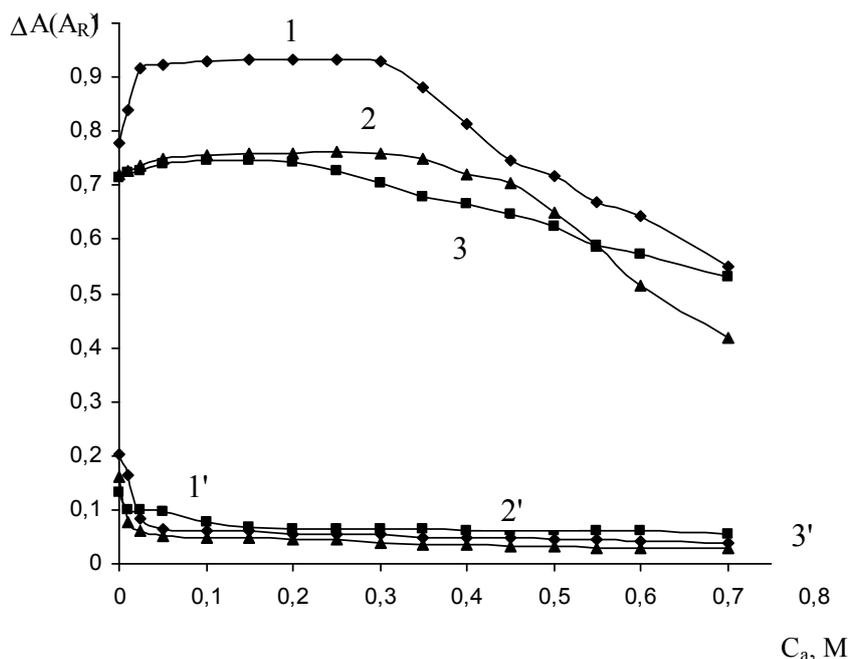


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплексных соединений (1–3) и реагента (1'–3') от концентрации минеральной кислоты ( $C_s = 2,5...3\%$ ;  $\lambda = 520\text{ нм}$ ;  $l = 1\text{ см}$ ): 1, 2 – HCl; 3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1 –  $C_{Mo} = 8,04 \cdot 10^{-6}\text{ М}$ ,  $C_{CФ} = 9,35 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ ;  $C_{ОП-10} = 0,08\%$ ; 2, 3 –  $C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}\text{ М}$ ,  $C_{CФ} = 7,4 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ ;  $C_{ОП-7} = 0,08\%$

На рис. 2 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов хелатов и реагента в 0,2 М HCl от концентрации ОП-7 и ОП-10.

Так как природа стабилизаторов мало влияет на спектральные свойства хелатов, эксперимент проводили при двух различающихся концентрациях молибдена. Все исследованные растворы, как в отсутствие стабилизатора, так и при различных концентрациях обоих стабилизаторов, оказались прозрачными и поэтому пригодными для фотометрического исследования. Максимальные значения оптической плотности растворов хелатов наблюдаются в интервале концентраций ОП-7 и ОП-10 0,07...0,10%. В этом интервале происходит, вероятно, предельная адсорбция молекул хелатов на поверхности мицелл стабилизаторов и их солюбилизация в мицеллах.

В отсутствие стабилизатора в выбранных условиях выход бинарного комплексного соединения незначителен, поэтому добавление оптимальных концентраций ОП-7 и ОП-10 увеличивает интенсивность аналитического сигнала приблизительно в 10–15 раз. Низкие значения оптической плотности растворов реагента (кривые 1', 2') и их небольшое изменение с увеличением концентрации стабилизаторов не позволяют судить об образовании продуктов взаимодействия реагента с неионными ПАВ и их солюбилизации.

Изучение кинетических кривых показало, что для достижения максимальных значений оптической плотности растворов хелатов требуется предварительная выдержка растворов в течение 20 мин. При низких концентрациях стабилизаторов растворы хелатов отличаются пониженной кинетической устойчивостью, а при оптимальных концентрациях стабилизаторов оптическая плотность растворов хелата сохраняется постоянной в течение нескольких часов.

Изучение влияния концентрации реагента на образование салицилфлуороната молибдена проводили при использовании оптимальных концентраций соляной кислоты и ОП-7. Как видно из рис. 3, кривые зависимости оптической плотности растворов хелатов от концентрации реагента, построенные при двух концентрациях молибдена, имеют вид обычных кривых «насыщения», характерных для достаточно прочных комплексных соединений. Максимальный выход хелатов наблюдается при 5–6-кратном избытке реагента по отношению к металлу и далее остается постоянным при дальнейшем увеличении концентрации, соответствующей  $\approx 13$ –17-кратному избытку. В изученном интервале концентраций реагента зависимость оптической плотности его растворов от концентрации имеет линейный характер, что свидетельствует о том, что протонированная форма салицилфлуорона не способна к ассоциации.

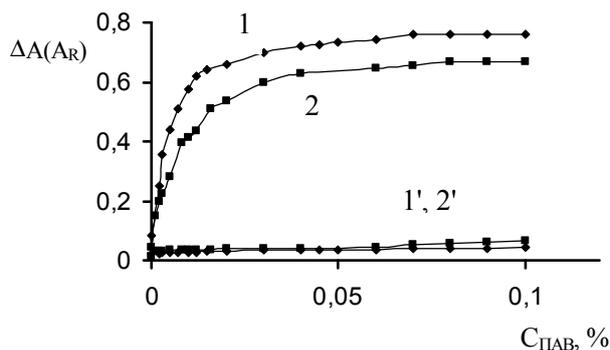


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов комплексного соединения (1, 2) и реагента (1', 2') от концентрации ОП-7 (1, 1') и ОП-10 (2, 2') ( $\lambda = 520$  нм;  $l = 1$  см;  $C_{HCl} = 0,2$  М;  $C_S = 2,5...3$  %): 1 –  $C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$  М;  $C_{сф} = 7,40 \cdot 10^{-5}$  М; 2 –  $C_{Mo} = 5,36 \cdot 10^{-6}$  М;  $C_{сф} = 9,35 \cdot 10^{-5}$  М

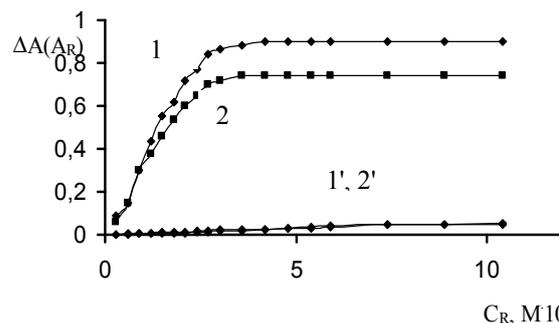


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексных соединений (1, 2) и реагента (1', 2') от концентрации реагента ( $\lambda = 520$  нм;  $l = 1$  см;  $C_{ОП-7} = 0,08$  %): 1 –  $C_{Mo} = 8,04 \cdot 10^{-6}$  М;  $C_{HCl} = 0,26$  М; 2 –  $C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$  М;  $C_{HCl} = 0,20$  М

Для изучения состава хелатов, образующихся в исследуемой системе, использовали экспериментальные данные, представленные графически на рис. 2 и 3. Результаты обработки соответствующих данных методами сдвига равновесия и относительного выхода приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Таблица 1  
**Стехиометрические коэффициенты для реагента в составе хелатов, образующихся в системе молибден – салицилфлуорон – ОП-7 ( $C_{ОП-7} = 0,08$  %)**

Условия	$C_{сф}, M \cdot 10^5$	Метод сдвига равновесия		Метод относительного выхода
		$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$	Мо : R	$n_R$
$C_{Mo} = 8,04 \cdot 10^{-6}$ М $C_{HCl} = 0,26$ М	0,60...1,80	$2,17 \pm 0,07 (5; 0,998)$	1 : 2	1,93
	1,80...3,60	$3,56 \pm 0,07 (5; 0,989)$	1 : 3,5	3,23
$C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$ М $C_{HCl} = 0,20$ М	0,30...1,50	$1,91 \pm 0,09 (5; 0,997)$	1 : 2	1,88
	1,80...3,00	$3,50 \pm 0,04 (4; 0,991)$	1 : 3,5	3,47

\*  $n$  – число параллельных опытов;  $\rho$  – коэффициент корреляции.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, в системе Мо–СФ–ОП-7 при постоянных концентрациях молибдена, стабилизатора и соляной кислоты, но переменной концентрации реагента наблюдается ступенчатое комплексообразование. На первой ступени при низких концентрациях реагента образуется хелат состава 1 : 2, при более высоких концентрациях реагента, превышающих концентрацию металла в 2–3 раза, начинается образование двух хелатов с отношением Мо : R = 1 : 3 и 1 : 4; средний стехиометрический коэффициент для реагента равен 3,5.

Таблица 2  
**Стехиометрические коэффициенты для стабилизатора в составе хелатов, образующихся в системе Мо–СФ–ОП-7, найденные методом сдвига равновесия**

Условия	$C_{ОП-7}, \%$	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$	Мо : ОП-7
$C_{Mo} = 6,24 \cdot 10^{-6}$ М $C_{сф} = 7,40 \cdot 10^{-5}$ М $C_{HCl} = 0,20$ М	0,002...0,007	$1,02 \pm 0,08 (4; 0,993)$	1 : 1
	0,012...0,030	$2,13 \pm 0,11 (4; 0,991)$	1 : 2

\*  $n$  – число параллельных опытов;  $\rho$  – коэффициент корреляции.

Как следует из данных, представленных в табл. 2, присоединение ОП-7 к координированному реагенту происходит в два этапа. На первом этапе образуется хелат с соотношением металл : ОП-7, равным 1 : 1, на втором этапе – хелат состава 1 : 2. Таким образом, с учетом стехиометрических коэффициентов, найденных для реагента, можно считать, что аналитической формой для спектрофотометрического определения молибдена в исследуемой системе является соединение состава  $Mo(CФ)_{3,5}(ОП-7)_2$ . Это соединение близко по составу к соединению, которое является ана-

литической формой для спектрофотометрического определения молибдена в системе молибден – салицилфлуорон – цетилпиридиний [8].

На рис. 4 представлены кривые зависимости оптической плотности растворов хелатов, полученных в оптимальных условиях, и растворов реагента от концентрации 2-пропанола, этанола и ацетона. Видно, что с увеличением концентраций гидрофильных органических растворителей в интервале 3...22 % происходит постепенное уменьшение оптической плотности растворов хелатов, а то время как оптическая плотность растворов реагента остается практически без изменения. Наиболее сильное отрицательное влияние на комплексообразование в изученной системе Мо–СФ–ОП-7 и особенно в системе Мо–СФ–ОП-10 оказывает присутствие 2-пропанола.

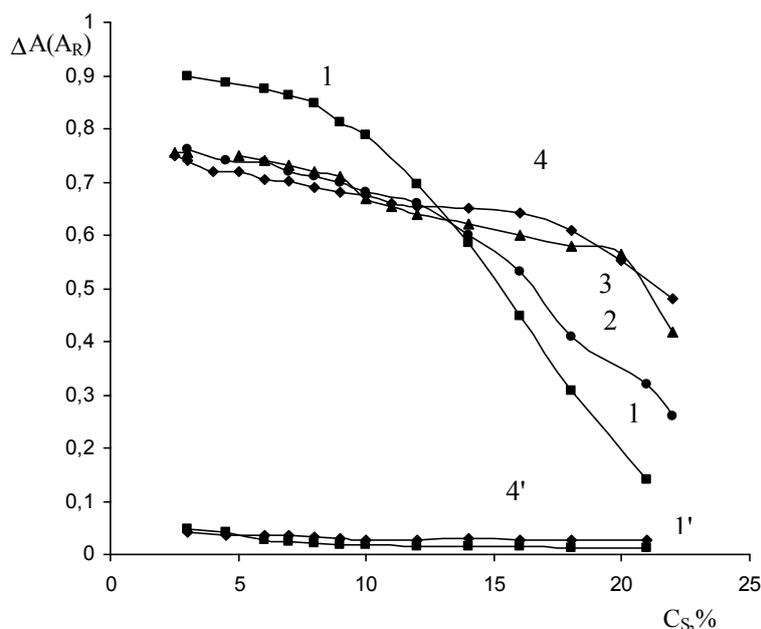


Рис. 4. Зависимость оптической плотности водно-органических растворов реагента (1', 4') и комплексных соединений (1–4) от концентрации органических растворителей ( $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ M}$ ;  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ ): 1 – ОП-10, 2-пропанол; 2 – ОП-7, 2-пропанол; 3 – ОП-7, ацетон; 4 – ОП-7, этанол. 1 –  $C_{\text{Mo}} = 8,04 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{\text{СФ}} = 9,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{ОП-10}} = 0,08 \%$ ; 2, 3, 4 –  $C_{\text{Mo}} = 6,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{\text{СФ}} = 7,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{ОП-7}} = 0,08 \%$

Уменьшение оптической плотности водно-органических растворов хелатов при увеличении концентрации органических растворителей вызвано конкуренцией между стабилизатором и органическим растворителем за одни и те же полярные группы координированного реагента, в результате чего стабилизатор выводится из состава молекулы хелата, и последний распадется на исходные компоненты. Основным светопоглощающим продуктом конкурирующих реакций является салицилфлуорон. При концентрации органических растворителей  $\approx 40 \%$  происходит практически полное разрушение хелатов, окраска растворов реагента и растворов, содержащих молибден, становится одинаковой.

Результаты обработки полученных данных методом сдвига равновесия для системы молибден–салицилфлуорон–ОП-7 представлены в табл. 3.

Таблица 3

Стехиометрические коэффициенты при органических растворителях в конкурирующих реакциях ( $C_{\text{Mo}} = 6,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $C_{\text{СФ}} = 7,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{\text{ОП-7}} = 0,08 \%$ ;  $C_{\text{HCl}} = 0,20 \text{ M}$ )

Органический растворитель	Интервал концентраций, %	$b \pm \Delta b (n; \rho)^*$
2-Пропанол	3,5...22	$3,34 \pm 0,08 (12; 0,996)$
Этанол	3,0...14,0	$3,45 \pm 0,14 (11; 0,991)$
	16...22,0	$1,59 \pm 0,07 (4; 0,998)$
Ацетон	6,0...10	$3,51 \pm 0,09 (5; 0,995)$
	11...22	$1,44 \pm 0,07 (7; 0,995)$

\*  $n$  – число параллельных опытов;  $\rho$  – коэффициент корреляции.

## Аналитическая химия

Как видно из представленных в табл. 3 результатов, конкурирующая реакция при использовании 2-пропанола является одноступенчатым процессом, а конкурирующие реакции при использовании этанола и ацетона – двухступенчатыми процессами. Стехиометрические коэффициенты для всех исследованных органических растворителей имеют значения, близкие к 3,5. Они совпадают со значением стехиометрического коэффициента для координированного реагента и являются, по-видимому, сольватными числами реагента. Стехиометрические коэффициенты, близкие к 1,5, которые выявляются на вторых линейных участках билогарифмических кривых при более высоких концентрациях этанола и ацетона, являются дополнительными сольватными числами реагента.

Изучение кривых зависимости оптической плотности растворов хелатов от концентрации молибдена в широком диапазоне, полученных для нескольких вариантов определения с использованием ОП-7 и ОП-10 в 0,2 М соляной и 0,2 М серной кислотах, показало следующее. Кривые состоят из двух линейных участков, что подтверждает двухступенчатый характер комплексообразования в исследуемой системе, установленный при переменной концентрации реагента и постоянной концентрации молибдена. Первые линейные участки могут служить градуировочными графиками для спектрофотометрического определения молибдена. Параметры градуировочных графиков представлены в табл. 4.

Таблица 4

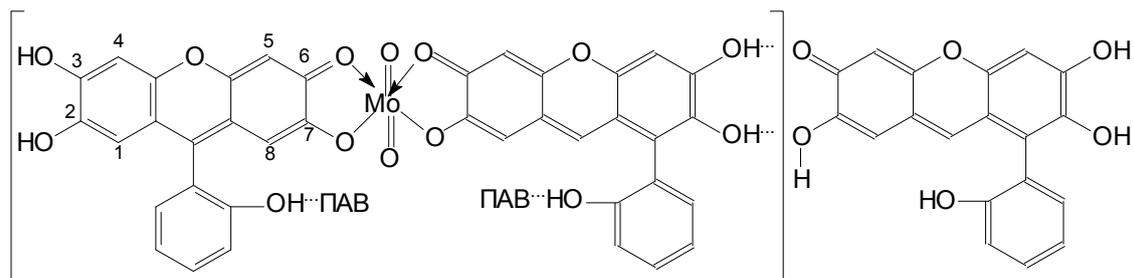
Параметры градуировочных графиков  
( $C_{\text{сф}} = 9,35 \cdot 10^{-5} \text{М}$ ;  $\lambda = 520 \text{ нм}$ ;  $l = 1 \text{ см}$ ;  $P = 0,95$ )

Условия	Интервал линейности	Метрологические характеристики	
		$(\epsilon \pm \Delta\epsilon) \cdot 10^{-5}$	$S_r$
$C_{\text{ОП-7}} = 0,06 \%$ $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ М}$	$(0,8 \dots 8,3) \cdot 10^{-6} \text{ М}$	$1,14 \pm 0,16 (n = 11)$	0,013
$C_{\text{ОП-7}} = 0,06 \%$ $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2 \text{ М}$	$(1,0 \dots 5,0) \cdot 10^{-6} \text{ М}$	$1,18 \pm 0,15 (n = 9)$	0,014
$C_{\text{ОП-10}} = 0,06 \%$ $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ М}$	$(0,8 \dots 9,4) \cdot 10^{-6} \text{ М}$	$1,14 \pm 0,21 (n = 13)$	0,014

Из результатов, представленных в табл. 4, следует, что градуировочные графики линейны в достаточно широком интервале концентраций молибдена; для варианта с использованием ОП-7 и сернокислой среды этот интервал более узкий, чем для двух других вариантов. По чувствительности определения и воспроизводимости результатов все приведенные варианты практически одинаковы, молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$  составляет  $1,14 \cdot 10^5$  при использовании ОП-7 и ОП-10 в 0,2 М HCl и  $1,18 \cdot 10^5$  при использовании ОП-7 в 0,2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, относительное стандартное отклонение не превышает 0,014.

Сравнение полученных результатов с данными, представленными в работе [8], показывает, что варианты определения молибдена с неионными ПАВ превосходят варианты с использованием катионных ПАВ по воспроизводимости результатов определения, величина  $S_r$  отличается в два с лишним раза. Кроме того, НП АВ (ОП-7 и ОП-10) по сравнению с КП АВ более дешевы и доступны, так как применяются в ходе приготовления ряда технологических растворов. Однако методы с использованием КП АВ, например, цетилпиридиния, несколько более чувствительны, чем методы с использованием ОП-7 и ОП-10, их можно применять при более высокой концентрации минеральных кислот. Преимуществом методов с использованием синтетических ПАВ, как катионных, так и неионных, по сравнению с использованием коллоидных ПАВ, например, желатин, является то, что в первом случае достигаются более низкие значения оптической плотности растворов реагента, так как процесс комплексообразования протекает в более кислой области, поэтому реагент находится в протонированной форме, спектр поглощения которой в меньшей степени по сравнению с молекулярной формой накладывается на спектры поглощения комплексных соединений.

Структуру аналитической формы для спектрофотометрического определения молибдена с салицилфлуороном при использовании ОП-7 можно представить следующим образом:



В квадратных скобках находится стехиометрический нейтральный хелат с соотношением металл : реагент, равным 1 : 2, а во внешней сфере – одна или две молекулы реагента. В целом получается сверхстехиометрический молекулярный хелат типа аддукта, состава  $\text{Mo}(\text{СФ})_{3,5}(\text{НПАВ})_2$ , в котором молекулы НПАВ связаны с ОН-группами нижнего ароматического кольца координированного реагента водородными связями за счет эфирных атомов кислорода полиоксиэтиленовых звеньев.

### Заключение

Комплексообразование в системе молибден (VI) – салицилфлуорон в присутствии неоинных ПАВ (ОП-7 и ОП-10) имеет характерные отличия по сравнению с комплексообразованием в той же системе в присутствии катионных ПАВ (цетилпиридиния и лаурилхолина). Неоинные ПАВ не взаимодействуют со свободным реагентом, но участвуют в процессе хелатообразования, связываясь с ОН-группами нижнего ароматического кольца закомплексованного реагента водородными связями за счет эфирных атомов кислорода полиоксиэтиленовых звеньев. Отличаются интервалы оптимальной кислотности и значения молярных коэффициентов погашения. Однако данные по составу хелатов в обеих системах достаточно близки. В системе с использованием цетилпиридиния в оптимальных условиях образуется хелат состава  $\text{Mo}(\text{СФ})_4(\text{ПАВ})_2$ , а в системе с использованием ОП-7 образуется смесь нейтральных молекулярных хелатов-аддуктов с соотношениями металл:реагент: ПАВ, равными 1 : 4 : 2 и 1 : 3 : 2. Стехиометрия в исследуемой системе доказана с помощью ряда спектрофотометрических методов исследования состава комплексов, а также по стехиометрическим коэффициентам конкурирующих реакций разрушения хелата гидрофильными органическими растворителями (изучены 2-пропанол, ацетон, этанол).

Найдены оптимальные условия образования комплекса, в частности, оптимальная кислотность хлористоводородной и серной кислот: для  $\text{HCl}$  0,075...0,35 М при использовании ОП-7 и 0,05...0,30 М при использовании ОП-10.

Образование комплексного соединения можно использовать для чувствительного спектрофотометрического определения молибдена,  $\epsilon_{520} = 1,14 \cdot 10^5$ . Градуировочные графики линейны в достаточно широком интервале концентраций молибдена  $(0,8...8) \cdot 10^{-6}$  М молибдена. Относительное стандартное отклонение при определении не превышает 0,014, что меньше в 2,5 раза, чем в методе с использованием более дорогостоящих катионных ПАВ.

### Литература

1. Назаренко, В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
2. Изучение равновесий в системе молибден(VI) – фенилфлуорон – органический растворитель / Э.И. Руденко, Е.В. Берестова, Л.О. Иванова и др. // Хим. журнал уральских ун-тов. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2002. – Т. 3. – С. 26–33.
3. Назаренко, В.А. Взаимодействие молибдена (6+) с триоксифлуоронами в присутствии ПАВ / В.А. Назаренко, М.М. Новоселова, Ю.М. Чернобережный // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35, вып. 12. – С. 2331–2338.
4. Саввин, С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
5. Иванов, В.М. Взаимодействие молибдена(VI) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / В.М. Иванов, А.М. Мамедова, С.А. Ахмедов // Вестник Моск. ун-та. – Серия 2. Химия. – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 253–257.

6. Гамбаров, Д.Г. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования в системе Mo(6+) – фенилфлуорон – цетилтриметиламмоний бромид / Д.Г. Гамбаров, В.С. Аллахвердиева // Журн. хим. пробл. – 2003. – № 1. – С.65–68.

7. Гамбаров, Д.Г. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования молибдена (VI) с пирогаллоловым красным в присутствии п-полибензолпиридинхлорида в фосфорнокислой среде / Д.Г. Гамбаров, Ф.Г. Халилова, Р.А. Абдуллаев // Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47, вып. 3. – С. 58–60.

8. Равновесие в системе молибден(VI) – салицилфлуорон – КПАВ в сильноокислых средах / Э.И. Руденко, С.Л. Петухова, К.А. Устьянцева, Е.И. Данилина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2010. – Вып. 3. – № 11 (187). – С. 36–43.

*Поступила в редакцию 9 декабря 2011 г.*

### INFLUENCE OF OXYETHYLIZED ALKYLPHENOLS OP-7 AND OP-10 ON FORMATION OF MOLYBDENUM (VI) SALICYLFLUORONATE

Spectrophotometric methods have been used for the study of non-ionic surfactants influence on formation of molybdenum (VI) salicylfluoronate. It has been shown that the optimal acidity range for hydrochloric acid is 0.075...0.35 M, if OP-7 is used, and 0.05...0.30 M in the presence of OP-10. The analytical form for the spectrophotometric determination of molybdenum is the neutral chelate addition compound with the ratio of metal to reagent to OP-7 equaling 1 : 3.5 : 2, which is characterized by a well-resolved absorption band at 520 nm and molar absorptivity  $1.14 \cdot 10^5$ . The calibration graphs are linear in a wide interval of molybdenum concentration, for several modifications of determination, with the use of OP-7 and OP-10, or hydrochloric acid and sulfuric acid, while relative standard deviation does not exceed 0.014. The studied methods have been compared to the spectrophotometric determination of molybdenum with the use of cationic surfactants and gelatin.

*Keywords: spectrophotometric analysis, molybdenum, salicylfluorone, non-ionic surfactants, OP-7, OP-10, hydrophilic organic solvents, complexation stoichiometry.*

**Rudenko Eleonora Iosifovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical and Physical Chemistry Subdepartment, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

**Руденко Элеонора Иосифовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

**Zaitseva Maria Vyacheslavovna** – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

**Зайцева Мария Вячеславовна** – студентка химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

**Tsybulyak Olga Dimitrievna** – Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University. 129, Br. Kachirinych, Chelyabinsk, 454021.

**Цыбуляк Ольга Димитриевна** – студентка Химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.

**Danilina Elena Ivanovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment. South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Данилина Елена Ивановна** – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: deicu@mail.ru