

АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛИЗАРИНА и их применение для фотометрического **ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА**

**Изучена возможность применения
3-N,N-диметиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона
и 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона
для определения фторид-ионов.**

Материалы и методы исследования

Введение

Методов, применяемых для фотометрического определения фтора, достаточно много [1-13], вместе с тем их можно разделить на две группы: прямые фотометрические [1-8] и методы косвенного определения фторид-ионов [9-12]. Наиболее эффективным из последних следует считать метод с применением комплексного соединения циркония с ксиленоловым оранжевым [9]. В указанном и других косвенных методах [10-12] определение фтора основано на ослаблении окраски комплексных соединений циркония, например, с ксиленоловым оранжевым, эриохромцианином, ализарином [9], т.е. чувствительность определения убывает согласно уменьшению соответствующих коэффициентов молярного светопоглощения (50900; 30300; 6500).

Из прямых фотометрических методов определения фтора очевидным преимуществом обладает метод с хинализаринкомплексом (**ХАК**) [1, 6]. Определение фтора с указанным реагентом проводят в присутствии хинализаринкомплексоната лантана в среде 30 %-ного водного раствора диметилформада при pH 3,9-4,1.

Описанные в литературе [13] аминотетилированные производные 1,2-диоксиантрахинона для этих целей не были использованы. Нами изучена возможность применения 3-N,N-диметиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона (**ДММА**) и 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинона (**ДЭАА**) для определения фторид-ионов.

М.И. Дегтев*,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой
аналитической химии,
ФГОУ ВПО
Пермский государственный университет

Н.В. Дудукалов,
аспирант,
ФГОУ ВПО
Пермский государственный университет

Использовали органические соединения и растворители марки «хч» и «чда», 0,1 моль/л растворы солей металлов ($\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, NaF готовили растворением в дистиллированной воде соответствующих навесок с последующей их стандартизацией комплексонометрическим и гравиметрическим методами [12]. Растворы меньших концентраций готовили последовательным разбавлением исходных. Растворы реагентов готовили по точной навеске перекристаллизованного продукта из ацетона, значения pH растворов контролировали на pH-метре/иономере мультитест ИПЛ-101. Оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 или Unico-1201. Растворы кислот, щелочей и ЭДТА готовили из фиксаналов.

Для приготовления буферных растворов 1 моль ацетата натрия растворяли в 200 мл воды и добавляли ледяную уксусную кислоту до нужного значения pH. Раствор доводили до 500 мл водой до необходимого значения pH ДМАА и ДЭАА синтезировали по реакции Манниха, описанной в [13].

ДМАА и ДЭАА – кристаллические порошки фиолетового цвета, плохо растворимые в воде, растворимые в минеральных кислотах, щелочах, этаноле, хлороформе. Температура плавления ДМАА 230–231 °С, ДЭАА 210–211 °С.

Предварительно было установлено, что оба реагента взаимодействуют с ионами Sc, Y, Sm, La, Ce с образованием комплексов, окрашенных в малиновый цвет. Однако комп-

* Адрес для корреспонденции: anchem@psu.ru

лексы со Sc образуются при pH 2–4, а все остальные ионы металлов образуют окрашенные комплексы при pH 5–10, что значительно понижает избирательность их выделения и определения. В связи с этим в качестве комплексообразователя были выбраны ионы скандия, обеспечивающие высокую селективность.

Для нахождения оптимальных значений pH комплексообразования были сняты спектры поглощения реагентов (рис. 1, 2) и их комплексов со скандием (III) (рис. 3) в широком интервале pH в видимой области спектра. Затем при оптимальной длине волны $\lambda = 515$ нм установлена зависимость величины оптической плотности раствора комплекса от величины pH (рис. 4). Для этого в мерные колбы на 25 мл последовательно вводили по 4 мл 10^{-3} моль/л раствора реагента, 2 мл ацетатно-буферного раствора с соответствующим значением pH, 2 мл 10^{-3} моль/л раствора $Sc_2(SO_4)_3$ и воду до метки. Оптическую

плотность растворов измеряли в кюветах с толщиной поглощающего слоя $L = 2$ см на спектрофотометре СФ-2000 или Unicо-1201 на фоне аналогичного раствора реагента, не содержащего скандий.

Методика исследований в присутствии фторид-ионов сводилась к следующему: в мерные колбы ёмкостью 25 мл вводили последовательно 5 мл 10^{-3} моль/л раствора нитрата или сульфата скандия, 10 мл 10^{-3} моль/л раствора ДМАА или ДЭАА, 1 мл буферного раствора с соответствующим значением pH и 1 мл 10^{-3} моль/л раствора фторида натрия. Перед заполнением мерных колб водой растворы выдерживали не менее 30 мин, затем в каждую колбу добавляли одинаковое количество 0,05 моль/л раствора ЭДТА и после этого воду до метки. Оптические плотности измеряли при длине волны $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см на фоне аналогично приготовленных растворов, не содержащих ионов фтора.

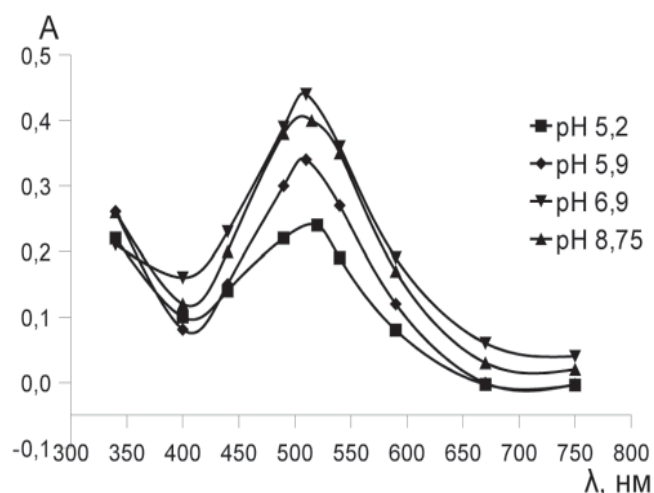
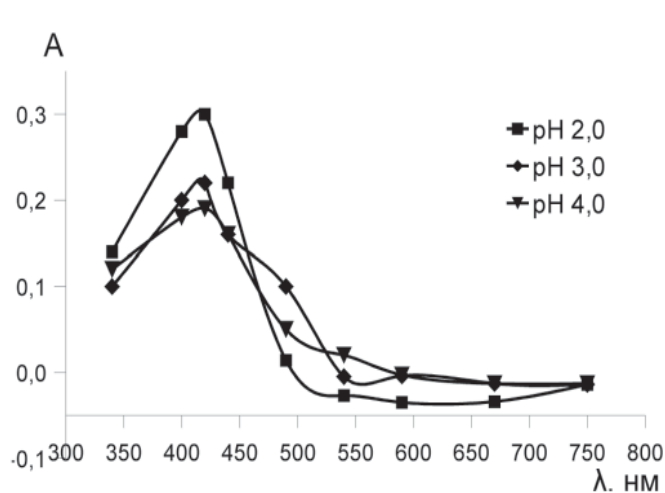


Рис. 1. Спектры поглощения ДМАА в зависимости от длины волны λ и pH среды: $C(R) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $L = 2$ см.

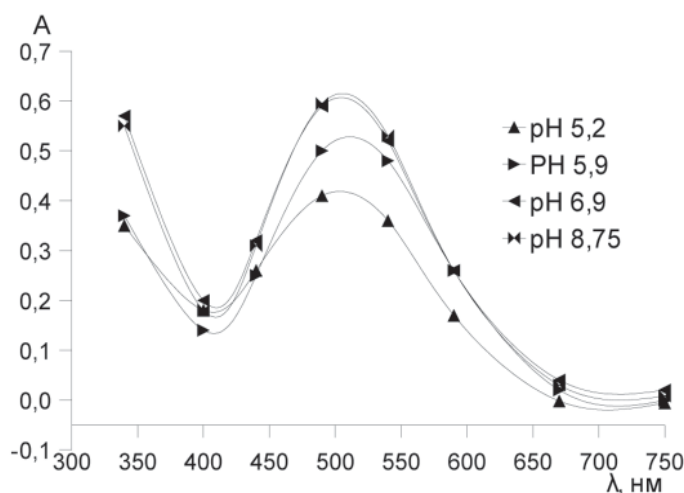
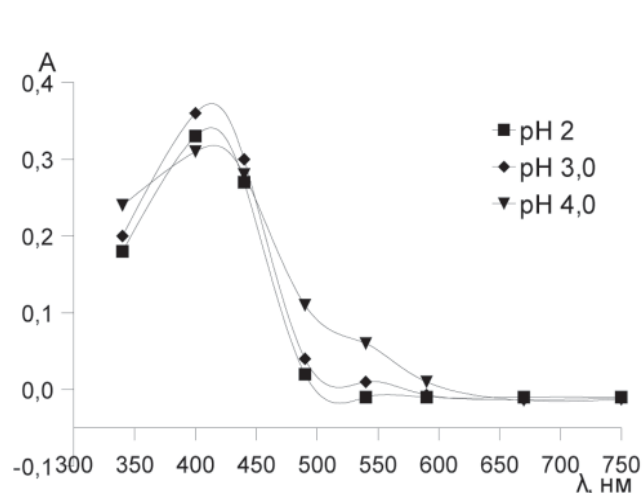


Рис. 2. Спектры поглощения ДЭАА в зависимости от длины волны λ и pH среды: $C(R) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $L = 2$ см.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрическая характеристика ДМАА и ДЭАА

В интервале рН от 2 до 9 были сняты спектры поглощения обоих реагентов в области 340-750 нм. Как видно из рис. 1 и 2 ДМАА и ДЭАА проявляют свойства рН-индикатора. В интервале рН 2,0-4,0 на кривых светопоглощения имеет место максимум при $\lambda = 400-415$ нм и раствор реагентов окрашен в жёлтый цвет. Повышение рН ведет к батохромному сдвигу максимума светопоглощения и при рН 5,0-8,75 доминирует красная форма реагента с максимумом светопоглощения при $\lambda = 515$ нм.

Желтая форма реагентов, взаимодействуя со скандием, при рН 2,8-4,0 образует комплекс красного (малинового) цвета с максимумом на кривой светопоглощения при 515 нм (рис. 3, 4). Состав образующегося соединения установлен методом изоляричных серий и методом насыщения. Определено, что соотношение ДЭАА (ДМАА) : Sc = 2 : 1. Добавление к раствору комплекса скандия с ДМАА или ДЭАА натриевой соли ЭДТА вызывает быстрое разрушение комплекса. Окраска из малиновой становится жёлтой, характерной для свободного реагента. Однако, если перед добавлением $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ к раствору двойного комплекса прилить раствор фторида натрия, то процесс разрушения комплексного соединения скандия значительно замедляется. При этом до полного разрушения комплекса требуется 30-40 мин. Комплексы других изученных нами ионов металлов (Y, Sm, In, Ia) разрушаются мгновенно. Аномальное поведение комплекса скандия с ДМАА или ДЭАА в присутствии ионов фтора указывает на образование трой-

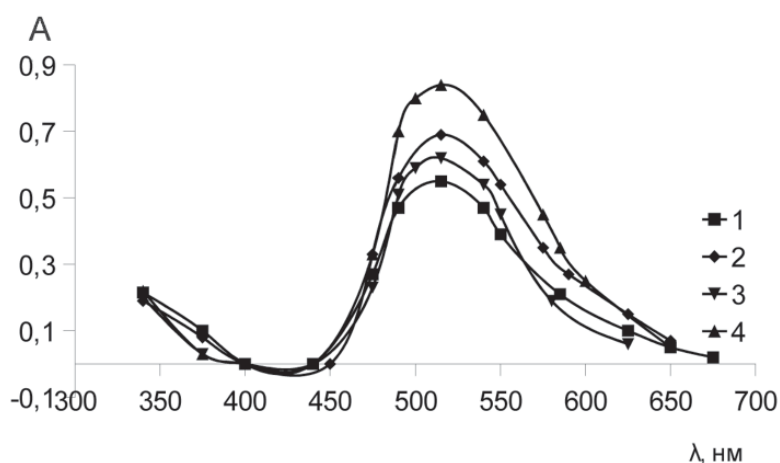


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексов скандия с ДМАА и ДЭАА от величины рН на фоне раствора реагента: ДМАА – 1) рН 2,0; 2) рН 3,0; ДЭАА – 3) рН 2,0; 4) рН 3,0; L = 2 см.

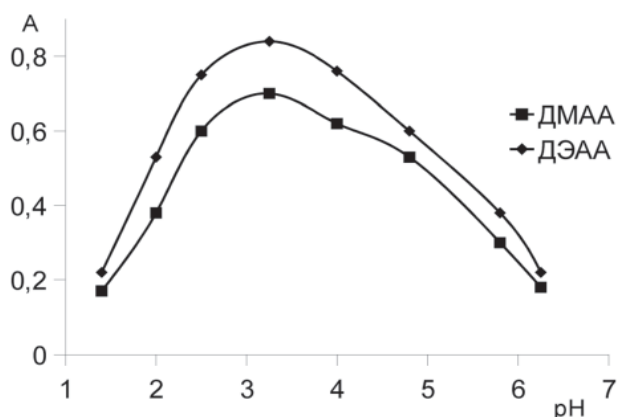


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов комплексов Sc – R от рН: $\lambda = 515$ нм; L = 1 см; R : Sc = 2 : 1; C(Sc) = $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; C(R) = $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ного разнолигандного комплекса, в состав которого входит фторид-ион. Об этом свидетельствует батохромный сдвиг полосы поглощения тройного комплекса ДМАА (ДЭАА) – Sc – F ($\lambda = 540$ нм) по сравнению с двойным комплексом ДМАА (ДЭАА) – Sc. Тройной комплекс образуется в узком интервале значений рН ~ 1,9–2,7, на интенсивность окраски влияет также температура раствора, концентрация ЭДТА, Sc и реагента, соотношение последних. Экспериментальным путём установлено, что количество вводимого буферного раствора оказывает незначительное влияние на чувствительность реакции образования тройного комплекса реагент – Sc – F. Изменение температуры от комнатной (25°C) на 10 или 15°C не влияет на оптическую плотность тройного комплекса для обоих реагентов. Влияние концентрации реагента на оптическую плотность комплекса R – Sc – F показало, что максимальное значение (A) достигается при отношении R : Sc = 2 : 1. При этом ДМАА обеспечивает большую интенсивность окраски по сравнению с реагентом ДЭАА. Таким образом, оптимальными условиями образования тройного комплекса являются: рН 1,9-2,2; ЭДТА – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; R : Sc = 2 : 1; $t = 25^\circ\text{C}$; 1-2 мл буферного раствора; C(Sc) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для построения градуировочного графика в колбу вместимостью 25 мл вводили 5 мл 10^{-3} моль/л раствора $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 10 мл 10^{-3} моль/л раствора соответствующего реагента (ДМАА, ДЭАА), 2 мл ацетатного буферного раствора с рН 1,9 и переменный объём $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора фторида натрия. Растворы выдерживали 30 мин и вводили 0,5–1 мл 0,05 моль/л раствора ЭДТА и доводили до метки водой. После перемешивания растворы выдерживали 1,5–2 мин и измеряли

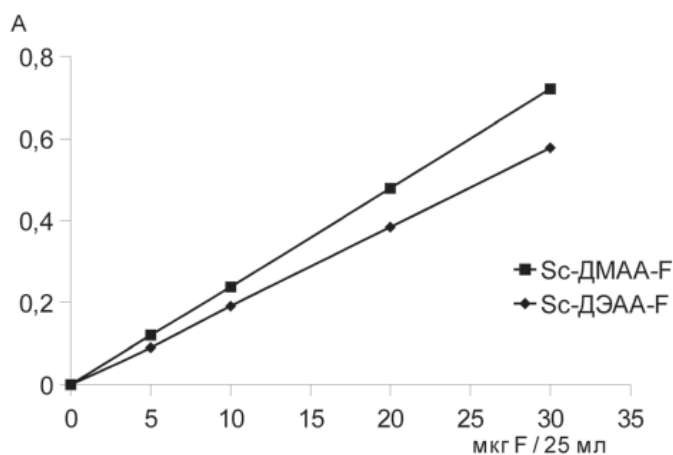


Рис. 5. Градуировочные графики для фотометрического определения фторид-ионов в виде тройных комплексов.

оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см на фоне аналогично приготовленного раствора, не содержащего фтора.

Полученные данные, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что закон Бера соблюдается в интервале от 0 до 30 мкг фторид-ионов в 25 мл раствора. По данным градуировочного графика рассчитаны кажущиеся коэффициенты молярного погашения (ϵ), которые оказались равными для ДМАА $11,9 \cdot 10^3$, ДЭАА – $9,6 \cdot 10^3$.

При исследовании влияния посторонних ионов растворы готовили как и при построении градуировочного графика, однако соль постороннего иона добавляли после введения фторида натрия.

После измерения оптической плотности по градуировочному графику находили содержа-

ние фтора. Мешающим считали содержание постороннего иона, если относительная ошибка превышала 5 %. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Сопоставление результатов табл. 1 с литературными данными [1, 5, 8] по влиянию посторонних ионов на определение фтора свидетельствует о том, что при использовании ДМАА или ДЭАА влияние алюминия, тория, фосфатов, тартратов и оксалатов сопоставимо с данными работ [1, 8]. Допустимые количества других ионов (Ca, Co, Ni, La, Ce, Se, Sm и др. РЗЭ, Cl, Br) в ряде случаев значительно выше, чем при определении с ализаринкомплексом (АК), ХАК или 5-сульфоализаринкомплексонатом скандия.

Разработанный способ проверен на модельных растворах и производственном электролите, в состав которого входили SnCl_4 (45 г/л), CoCl_2 (9 г/л), NaF (55 г/л), NaCl (6 г/л). Анализ электролита проводили по методике построения градуировочного графика, согласно которому и определяли содержание фторид-ионов (табл. 2).

Заключение

Впервые аминотетраметилпроизводные ализарина 3-N,N-диметил-, диэтиламинометил-, 1,2-дигидроксиантрахиноны (ДМАА, ДЭАА) предложены для прямого фотометрического определения фтора. Установлено, что добавление к раствору двойного комплекса скандия с ДМАА или ДЭАА натриевой соли ЭДТА вызывает быстрое разрушение комплекса. Процесс

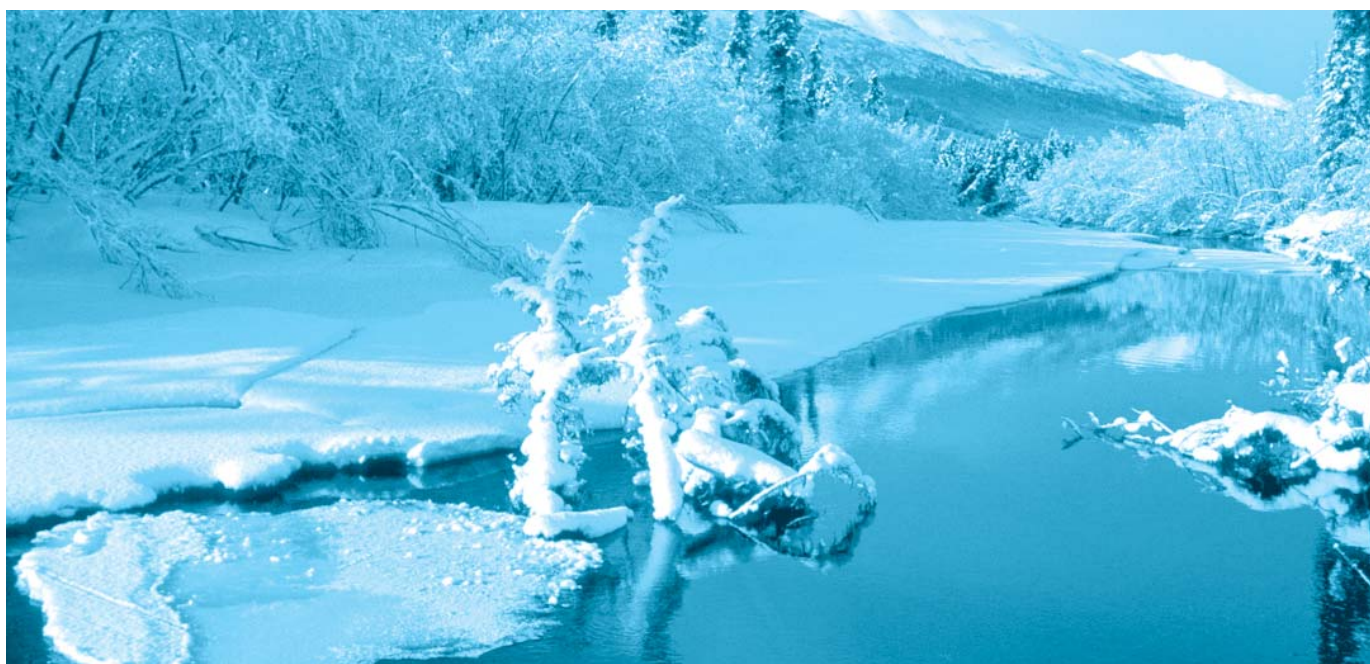


Таблица 1

Допустимые количества посторонних ионов при определении 27,9 мкг фтора при общем объеме 25 мл

Посторонний ион	Допустимое соотношение $Me^{n+} : F$		Посторонний ион	Допустимое соотношение $Me^{n+} : F$	
	ДМАА	ДЭАА		ДМАА	ДЭАА
K^+, Na^+	1000	1000	Ce^{3+}	10	10
Mg^{2+}	40	40	Pr^{3+}	5	10
Ca^{2+}	200	100	Nd^{3+}	5	5
Sr^{2+}	10	5	Sm^{3+}	10	10
Pb^{2+}	5	1	Ho^{3+}	5	10
Co^{2+}	25	5	Th^{4+}, Zr^{4+}	0,01	0,01
Ni^{2+}	10	10	Cl^-, Br^-	1000	1000
Al^{3+}	0,01	0,05	SO_4^{2-}	20	20
Fe^{3+}	5	0,5	SiO_3^{2-}	1000	500
Y^{3+}	5	25	PO_4^{3-}	0,1	0,05
La^{3+}	10	25	$C_4H_4O_6^{2-}$	1	0,5
			$C_2O_4^{2-}$	2	0,2

Таблица 2

Статистические характеристики спектрофотометрического способа определения фтора ($d = 0,95$; $L = 1$ см; $\lambda = 540$ нм)

Реагент	Содержание фтора, мкг/25 мл	Число определений, n	Средний результат, X	Стандартное отклонение среднего результата, S_x	Доверительный интервал, $\Delta X \pm$
ДМАА	27,90	7	27,60	0,10	27,60±0,26
ДЭАА	27,90	7	27,30	0,30	27,3±0,76
ДМАА	14,00	7	13,90	0,08	13,9±0,12

разрушения значительно замедляется, если перед добавлением Na_2 -ЭДТА к раствору комплекса Sc с ДМАА (ДЭАА) прилить раствор фторида натрия. Такое поведение комплекса Sc-ДМАА(ДЭАА) связано с его переходом в тройной комплекс состава R_2ScF . В оптимальных условиях образования тройного комплекса (рН 1,9-2,7; $\lambda = 540$ нм) исследовано влияние посторонних катионов металлов на определение фторид-ионов. Показано преимущество прямого фотометрического метода перед известными с АК, ХАК или 5-САК при определении фторид-ионов в присутствии $Al(III)$, $Th(IV)$, Ca , $Co(II)$, $Ni(II)$, $P3Э(III)$, Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} , $HC_4H_4O_6^-$ и др. Способ проверен на модельных растворах, а также производственном электролите, содержащем, г/л: $SnCl_2$ (45,0), $CoCl_2$ (9,0), NaF (55,0), $NaCl$ (6,0) и показал удовлетворительные результаты.

Литература

- Минин А.А. Хинализаринкомплексон – новый реагент для фотометрического определения фтора / А.А. Минин, Г.А. Бармина, И.Г. Хахалкина // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 11. С. 2196.
- Пилипенко А.Т. Сравнительное изучение фотометрических методов определения фторид-ионов / А.Т. Пилипенко, Р.К. Гакал // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40, № 6. С. 638–647.
- Минин А.А. Фотометрическое определение фтора в апатитах при помощи ализаринового комплексона / А.А. Минин, Л.П. Филиппова, В.Н. Плюснина // Учен. зап. Перм. ун-та. 1973. № 289. С. 148–153.
- Минин А.А. Дифференциальное фотокolorиметрическое определение фтора в сварочных флюсах / А.А. Минин, Г.А. Бармина, Л.П. Филиппова // Завод. лаб. 1966. № 4. С. 413–415.

5. Минин А.А. Сравнительное изучение фотометрических методов определения фтора / А.А. Минин, Г.А. Бармина, Н.К. Копысова // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1979. С. 111-117.
6. Минин А.А. Применение ализаринкомплексона при контроле содержания фтора в оборотных и сточных водах / А.А. Минин, Р.С. Дейнекина, Г.А. Бармина // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1980. С. 3-6.
7. Минин А.А. Применение хинализаринкомплексона для определения фтора в биологических объектах / А.А. Минин, Г.А. Бармина, М.Г. Бикжаева // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1983. С. 12-15.
8. Бабушкин В.А. Новая цветная реакция на фторид-ион / В.А. Бабушкин, А.А. Минин, А.В. Соколов // Межвуз. сб. науч. тр. «Органические реагенты в аналитической химии». Пермь: Перм. ун-т. 1985. С. 36-40.
- Ключевые слова:** 3-N,N-диметиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ДММА), 3-N,N-диэтиламинометил-1,2-дигидроксиантрахинон (ДЭАА), комплекс, буферный раствор, фторид-ион, состав, структура комплексов
9. Умланд Ф., Янсен Ф., Тиринг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 531 с.
10. Дубникова Л.М. Определение малых количеств фтора / Л.М. Дубникова, И.Ф. Тихомиров // Завод. лаб. 1947. № 7. С. 773-796.
11. Кутейников А.Ф. Арсеназо-алюминиевый метод определения фтора / А.Ф. Кутейников, В.М. Бродская, Г.А. Ланской // Журн. аналит. химии, 1962. Т. 17. Вып. 1. С. 87-89.
12. Бабко А.К. К методике колориметрического определения фтора // Завод. лаб. 1947. № 7. С. 803-807.
13. Русских В.В. α-аминоалкилирование производных хинонов. Реакция Манниха с оксиантрахинонами / В.В. Русских, Е.П. Фокин // Журн. органич. химии. 1971. Т. 7. № 2. С. 371-379.



M.I. Degtev, N.V. Dudukalov

AMINO-METHYLATED DERIVATIVES OF ALIZARINE AND THEIR USING FOR PHOTOMETRIC DETERMINATION OF FLUORINE

A method with quinalizarincomplexone has advantages over other direct photometric methods of determination of fluorine. The determination is carried out in the presence of quinalizarincomplexonate of lanthanum in medium of 30% dymethylformamide solution (pH 3,9-4,1). Previously reported amino-methylated derivatives of 1,2-chinizarin were not used in this research but possibility of application of 3-N,N-dimethylaminomethyl-1,2-dihydroxyanthraquinone and 3-N,N-diethylaminomethyl was studied.

Key words: 3-N,N-dimethylaminomethyl-1,2-dihydroxyanthraquinone, 3-N,N-diethylaminomethyl, complex, buffer solution, fluoride ion, composition, structure of complexes