

УДК 543.552:546.63+667.281

ВЗАЄМОДІЯ КАЛЬЦЕСУ З ІОНАМИ Sc(III)

С. Писаревська, Л. Дубенська, Н. Шайнога

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: pysarevska_s@mail.ru

Методами спектрофотометрії та вольтамперометрії досліджено взаємодію іонів Sc(III) з о,о'-дигідроксизаміщеним азобарвником кальцесом у широких межах рН і концентрацій. Виявлено можливість вольтамперометричного визначення Sc(III) за допомогою кальцесу з $C_{\text{н}}(\text{Sc(III)}) = 7 \times 10^{-7}$ М.

Ключові слова: вольтамперометрія, азобарвники, скандій, комплексна сполука.

Останніми десятиріччями перспективним напрямом вольтамперометричного аналізу є використання азобарвників для визначення іонів неелектроактивних металів. Виникнення за наявності таких іонів додаткових піків, висоти яких пропорційні концентрації металу в розчині, дає змогу чутливо визначати їх на слідовому рівні. Відома низка робіт, в яких досліджено використання еріохрому червоного В, еріохрому чорного Т, арсеназо І, торону, магнезону, кальцесу та інших азобарвників для вольтамперометричного визначення Ga(III), PЗМ(III), Pd(II), Ni(II), Co(II), Zr(IV), Hf(IV) та ін. [1–5]. Визначення ґрунтувалися на реєстрації додаткового піка відновлення комплексної сполуки метал–азобарвник і прямолінійній залежності сили струму цього піка від концентрації визначуваних іонів металів.

Ми дослідили вплив іонів Sc(III) на вольтамперометричну поведінку о,о'-дигідроксизаміщеного азобарвника – кальцесу.

Спектрофотометричні дослідження проводили на спектроколориметрі SPEKOL-11 в кюветах з товщиною поглинального шару 10 мм. Вольтамперометричні дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці в поєднанні з персональним комп'ютером [6]. Використовували триелектродну електролітичну комірку, яка складається з робочого ртутного краплинного електрода (р.к.е.), насиченого каломелевого електрода (н.к.е.) порівняння, та платинового допоміжного електрода. Характеристики р.к.е.: $m = 4,6 \times 10^{-4}$ г/с; $\tau_3 = 10,8$ с в 0,2 М розчині NH_4Cl без накладання напруги поляризації. Розчинений кисень з електролітичної комірки усували очищенням аргоном протягом 10–15 хв.

Величину рН контролювали потенціометрично рН-метром MV 870 DIGITAL-pH-MESSGERÄT з аргентумхлоридним електродом порівняння. Необхідне значення рН підтримували ацетатним, аміачним та ацетатно-аміачним буферними розчинами.

Вихідний стандартний розчин Sc(III) (1×10^{-2} М) отримували розчиненням точної наважки металу, яка містить 0,999 мас. частки основної речовини в концентрованої HCl (х.ч.) при кип'ятінні. Стандартизували розчин металу комплексонометрично [7].

Вихідний стандартний розчин кальцесу (10^{-3} М) готували з реактиву кваліфікації ч.д.а. розчиненням точної наважки у водно-спиртовому розчині. Вміст спирту становив 15 об.%.

Робочі розчини готували з вихідних розчинів, розведенням їх у мірних колбах двічі перегнаною водою безпосередньо перед проведенням дослідів.

При додаванні до розчину кальцесу розчину солі Sc(III) простежуємо зміну забарвлення розчину барвника із фіолетового при $\text{pH} < 9,5$ чи синьо-фіолетового при $\text{pH} > 9,5$ на рожеве. Зміни, які відбуваються (рис. 1): зменшення оптичної густини та гіпсохромний зсув максимуму смуги поглинання, свідчать про комплексоутворення між іонами Sc(III) та кальцесом. Найбільше спектр барвника за наявності іонів металу змінюється при $\text{pH} > 9,5$, проте майже повне перекривання спектрів вільного реагенту і утвореної сполуки в межах λ_{max} не дає змоги використати спектрофотометричні методи для дослідження комплексоутворення.

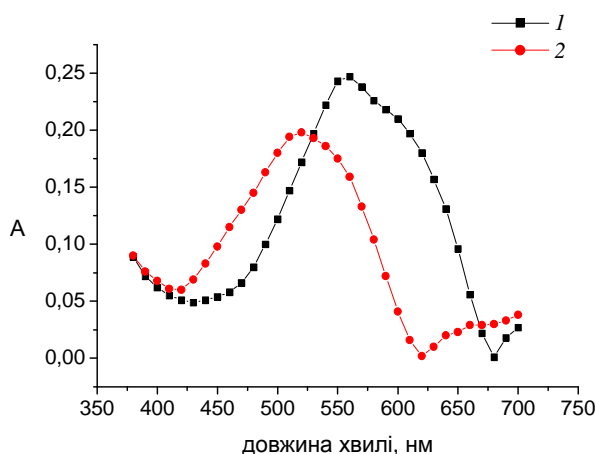


Рис. 1. Спектр поглинання кальцесу за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Sc(III); $\text{pH} 9,5$, $C_{\text{кальцесу}} = C_{\text{Sc(III)}} = 4 \times 10^{-5}$ М

Електрохімічну поведінку вільного барвника досліджували раніше. Відомо, що кальцес відновлюється на р.к.е. в широких межах pH . Відновленню азобарвника у всьому діапазоні кислотності середовища відповідає лише один катодний пік P1 [8]. При додаванні іонів Sc(III) до розчину кальцесу на полярограмах азобарвника при $\text{pH} 3,8$ – $11,8$ реєструється додатковий пік P2, зміщений катодно відносно P1 (рис. 2). Іони Sc(III) на фоні індиферентних електролітів не відновлюються на р.к.е. в межах потенціалів від 0 до $-1,5$ В. Тому очевидно, що пік P2 відповідає відновленню ліганду з комплексної сполуки (КС) Sc(III)–кальцес.

Залежність сили струму піку P2 від pH розчину досліджували, використовуючи ацетатний, аміачний та ацетатно-аміачний буферний розчини (рис. 3). Вигляд кривих на різних фонах має подібний характер, проте сила струму піка відновлення КС Sc(III)–кальцес на фоні амоній ацетату в лужній ділянці pH зростає порівняно з фоном амоній хлорид. Тому для подальших досліджень для створення pH розчину ми використовували ацетатно-аміачний буферний розчин. Максимальне значення I_{P2} досягається при $\text{pH} 4,8$, а в межах $8,2$ – $9,0$ величина сили струму піка P2 є дещо меншою, проте залишається постійною.

На рис. 4 зображено залежність величини потенціалу піків P1 і P2 від буферної ємності розчину. При збільшенні буферної ємності розчину зростає його протонодонорна здатність, що сприяє збільшенню швидкості протонізації і, своєю чергою, полегшенню електрохімічного відновлення частинки [9]. Отож, зменшення E_{P1} та E_{P2} із зростанням буферної ємності свідчить про те, що електрохімічному відновленню системи Sc(III)–кальцес передусе процес протонізації електроактивної частинки.

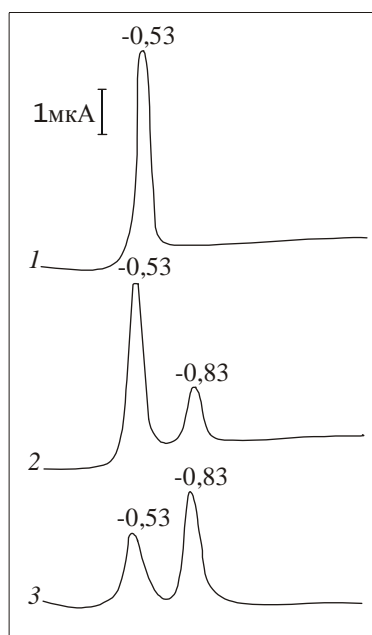


Рис. 2. Вольтамперограма кальцесу за відсутності (1) та за наявності (2) 8×10^{-6} М та (3) 4×10^{-5} М іонів Sc(III) на фоні CH_3COONa (pH 5,6), $C_{\text{кальцесу}} = 4 \times 10^{-5}$ М, $V = 0,5$ В/с

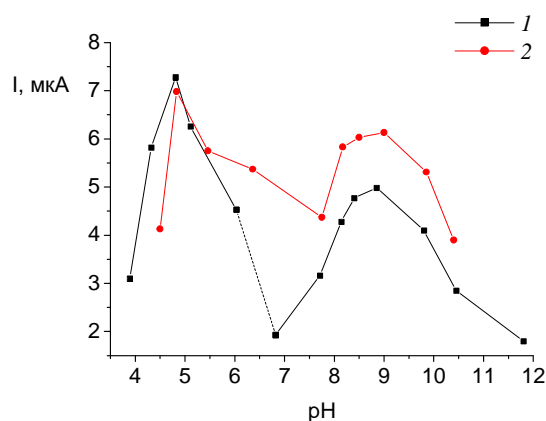


Рис. 3. Залежність сили струму піку P2 від pH розчину на фонах $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) та $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

Відновлення ліганду з комплексної сполуки може відбуватися двома шляхами [10]:

1. Комплексна сполука дисоціює на поверхні електрода і відновлюється вільний ліганд.

2. Комплексна сполука не дисоціює на поверхні електрода і відновлюється зв'язаний з Sc(III) ліганд.

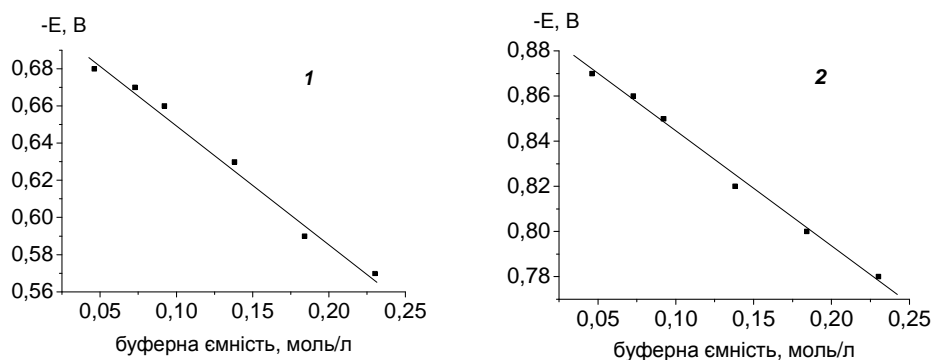


Рис. 4. Залежність потенціалу відновлення незв'язаного кальцесу (1) і КС (2) від буферної ємності розчину, $C_{\text{кальцесу}} = C_{\text{Sc(III)}} = 4 \times 10^{-5}$ М, рН 9,4, $V = 0,5$ В/с

У першому випадку різниця потенціалів піків вільного ліганду і КС ($\Delta E_p = E_{P1} - E_{P2}$) залежить від концентрації комплексоутворювача і рН розчину, а в другому – не залежить.

У табл. 1 наведено результати досліджень впливу рН розчину і концентрації Sc(III) на ΔE_p . Одержані результати свідчать про те, що відновлення ліганду в КС Sc(III)–кальцес відбувається у зв'язаній формі.

Таблиця 1

Вплив концентрації Sc(III) та рН розчину на ΔE_p піків відновлення КС і вільного ліганду, $C_{\text{кальцесу}} = 4 \times 10^{-5}$ М, $V = 0,5$ В/с

$C_{\text{Sc(III)}} \times 10^5$, М при рН 9,3	ΔE_p , В	рН при $C_{\text{Sc(III)}} = 4 \times 10^{-5}$ М	ΔE_p , В
0,2	0,25	8,9	0,20
0,4	0,24	9,3	0,18
0,8	0,25	9,7	0,18
1,0	0,25	10,1	0,19
2,0	0,25	10,6	0,19
4,0	0,25	11,2	0,21
6,0	0,25		

Із зростанням концентрації іонів Sc(III) сила струму піка P2 прямолінійно зростає, а піка відновлення вільного реагенту P1 зменшується. Це дає змогу кількісно визначати Sc(III) за допомогою кальцесу з добрими метрологічними характеристиками (табл. 2).

Таблиця 2

Метрологічні характеристики визначення Sc(III) за допомогою кальцесу за піком відновлення КС

pH	4,8	8,8
Рівняння прямої	$I = 1,31 + 3,70 \times 10^5 C_{Sc(III)}$	$I = 1,66 + 2,01 \times 10^5 C_{Sc(III)}$
R	0,9989	0,9989
C_n , М	$6,9 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-6}$

Правильність вольтамперометричного визначення Sc(III) перевіряли на модельних розчинах методом “введено–знайдено” і отримали хороші результати. Результати наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Правильність вольтамперометричного визначення Sc(III)

$C_{\text{кальцесу}} = 4 \times 10^{-5} \text{ М}$, ($n = 4$; $P = 0,95$)

Введено $C_{Sc(III)} \times 10^6 \text{ М}$	Знайдено $C_{Sc(III)} \times 10^6 \text{ М}$	S_r , %
10,00	10,03±0,21	1,30
4,00	4,19±0,19	2,79

Отримані результати дають підставу для продовження досліджень в системі Sc(III)–кальцес з метою розроблення методики визначення іону металу за допомогою кальцесу в складних об'єктах.

1. *Левицкая Г.Д., Поперечная Н.П., Дубенская Л.О.* Полярографическое поведение эриохрома красного В и его комплексов с ионами редкоземельных элементов // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 6. С. 621–626.
2. *Дубенская Л.О., Левицкая Г.Д.* Применение эриохром чёрного Т для полярографического определения редкоземельных металлов // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 7. С. 754–756.
3. *Dubenska L., Levytska H., Poperechna N.* Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths // Talanta. 2001. Vol. 54. P. 221–231.
4. *Білик О., Левицька Г., Луцанець Н.* Вольтамперометрія іонів Zr(IV) з деякими азобарвниками // Методи і об'єкти хімічного аналізу. 2006. Т. 1. С. 58–61.
5. *Levytska H., Orshuljak O.* Voltammetric determination of hafnium with calcon-carboxylic acid // Talanta. 2007. Vol. 71. P. 1441–1443.
6. *Karbovnyuk I., Dubenska L., Poperechna N.* Computer-based polarograph // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 125–128.
7. *Комиссарова Л.Н.* Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС. 2001.
8. *Тимошук С.В.* Вольтамперометричне визначення Co(II), Ni(II), Pd(II) у присутності о,о'-дигідроксизаміщених азобарвників.: Дис... канд. хім. наук. Львів, 2005.

9. *Майрановский С.Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966.
10. *Florence T.M., Belew W.L.* Interpretation of the polarographic behaviour of metalsochromic violet RS complex // J. Electroanal. Chem. 1969. Vol. 21. N 1. P. 157.

INTERACTION BETWEEN KALCES AND Sc(III) IONS

S. Pysarevska, L. Dubenska, N. Shajnoga

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: pysarevska_s@mail.ru*

The interaction between o,o'-disubstituted azo dye kalces and Sc(III) ions has been investigated by spectrophotometric and voltammetric methods in wide pH and concentration ranges. The possibility of voltammetric determination of Sc(III) using kalces, where determination limit of Sc(III) is 10^{-7} M, has been shown.

Key words: voltammetry, azo dyes, scandium, complex compound.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАЛЬЦЕСА С ИОНАМИ Sc(III)

С. Писаревская, Л. Дубенская, Н. Шайнога

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: pysarevska_s@mail.ru*

Методами спектрофотометрии и вольтамперометрии изучено взаимодействие ионов Sc(III) с o,o'-дигидроксозамещенным азокрасителем кальцесом в широких границах значений pH и концентраций. Показана возможность вольтамперометрического определения Sc(III) с помощью кальцеса с $C_{\text{L}}(\text{Sc(III)}) = 7 \times 10^{-7}$ М.

Ключевые слова: вольтамперометрия, азокрасители, скандий, комплексное соединение.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2008

Прийнята до друку 17.12.2008