

UOT 543.4:542.61:546.87

Analitik kimya

STANDART NÜMUNƏLƏRDƏ VİSMUTUN(III) YENİ SPEKTROFOTOMETRİK TƏYİNİ METODİKASI

X.C.Nağıyev, C.Ə.Ələkbərov, Azərbaycan MEA-nın akademiki A.M.Məhərrəmov,
Ə.Q.Babayev, F.M.Çıraqov

Qeyri-ion tip səthi-aktiv maddə - triton X-114 iştirakında vismutun(III) 2,3,4-trihidroksifenilazo-5'-sulfonaftalinlə kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdir. 0,01 M HCl (pH 2,0) mühitində, maksimum işıq udması $\lambda=464$ nm dalğa uzunluğuna təsadüf edən və komponentlərin nisbəti 1:2:1 olan Bi(III)-R-triton X-114 müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. Vismutun(III) eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin optimal əmələ gəlmə şəraiti müəyyən edilmiş, əsas spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Mis əsaslı standart nümunələrdə vismutun təyini üçün yüksək seçiciliyə malik yeni spektrofotometrik metodika işlənilmişdir.

Açar sözlər: vismut(III), azobirləşmə, müxtəlifliqandlı kompleks, standart nümunə, spektrofotometrik təyinat, triton X-114

Piroqallol əsaslı azobirləşmələrin bir sıra metal ionları ilə müxtəlifliqandlı komplekslər uyğun eyniliqandlı komplekslərlə müqayisədə daha yüksək kimyəvi-analitik xarakteristikalara malik olduğundan onların mikromiqdarının müərkəb tərkibli nümunələrdə təyini üçün geniş istifadə olunur [1-3]. Vismutun(III) spektrofotometrik təyini üçün onun digər azobirləşmələrlə kompleksləri yanaşı [4, 5] piroqallol əsaslı azobirləşmələrdən, xüsusilə də onlarla əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərdən istifadənin mümkünlüyü haqqında əvvəlki işlərdə göstərilmişdir [6, 7]. Bu tədqiqat işlərinin davamı olaraq təqdim olunan işdə vismutun(III) qeyri-ion tip səthi-aktiv maddə - triton X-114 iştirakında piroqallol əsaslı azobirləşmə 2,3,4-trihidroksifenilazo-5'-sulfonaftalinlə kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmiş və onun mikromiqdarının mis əsaslı standart nümunələrdə təyini üçün yüksək seçicilikli yeni metodika işlənib hazırlanmışdır.

Təcrübi hissə

Reaktivlər və məhlullar. Vismutun(III) $1,0 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı standart məhlulu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ duzunun hesablanmış nümunə çəkisinin məlum metodikaya əsasən 2-3 ml qatı nitrat turşusu əlavə edilməklə distillə suyunda həll edilməsi

ilə hazırlanmışdır [8]. İşdə istifadə edilmiş $5,0 \cdot 10^{-4}$ M qatılıqlı Bi(III) məhlulu istifadədən əvvəl standart məhluldan distillə suyu ilə durulaşdırılmaqla hazırlanmışdır.

İşdə istifadə edilmiş $1,0 \cdot 10^{-3}$ M 2,3,4-trihidroksifenilazo-5'-sulfonaftalin (R) və triton X-114 məhlulları onların hesablanmış nümunə çəkirlərinin distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmışdır. Lazımi turşuluqlu mühit yaratmaq üçün asetat-ammonyak bufer məhlullarından (pH 3-11) və xlorid turşusu fiksantından (pH 0-2) istifadə edilmişdir. Tədqiqat zamanı istifadə edilmiş bütün reaktivlər "k.t." və ya "a.ü.t." təsnifatlı olmuşdur.

Cihazlar. Tədqiqat zamanı spektrofotometrik ölçmələr aparmaq üçün "Perkin Elmer" firmasının istehsalı olan kompyuterlə təchiz edilmiş "Lambda-40" spektrofotometrindən və AE-30F fotoelektrokolorimetrindən istifadə edilmişdir. Analiz olunan məhlulların turşuluğu şüşə elektrodu pH-121 pH-metrindən istifadə edilməklə tənzimlənilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Vismut(III) 2,3,4-trihidroksifenilazo-5'-sulfonaftalinlə pH 0,5-7,0 turşuluqlu mühitdə intensiv rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Kompleksin maksimum işıq udması $\lambda=452$ nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir. Kompleks əmələ

gəlməyə mühitin turşuluğunun təsirinin öyrənilməsi maksimum çıxımın 2,0-2,5 turşuluqlu mühitə təsadüf etdiyini göstərmişdir. Reaktiv turş mühitdə (pH 0-6,2) molekulyar formaya malik olur [1] və onun maksimum işıq udması $\lambda=382$ nm dalğa uzunluğunda müşahidə edilir.

Bi(III)-R kompleksi məhluluna triton X-114-ün əlavə edilməsi ilə Bi(III)-R-triton X-114 müxtəlifliqandlı kompleksi əmələ gəlir ki, bunun da nəticəsində udma spektrində batoxrom sürüşmə və maksimum çıxımın daha turş mühitə doğru sürüşməsi baş verir. Müxtəlifliqandlı kompleksin maksimum çıxımı 0,01 M HCl məhlulu (pH 2,0) mühitində və $\lambda=464$ nm dalğa uzunluğunda müşahidə edilir.

Reaktiv və vismutun(III) tədqiq edilmiş eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin rəngi mühitin turşuluğunun dəyişməsi ilə dəyişdiyindən udma spektrləri "kor təcrübə" (müvafiq olaraq R və R+triton X-114) fonunda öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki kompleks "kor təcrübə" fonunda $\lambda=470$ nm dalğa uzunluğunda maksimum işıq udmaya malik olur.

Tədqiq edilmiş eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərin optimal əmələ gəlmə şəraitini müəyyən etmək məqsədilə kompleks əmələ gəlməyə komponentlərin qatılığının, vaxt və temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Bi(III)-R kompleksinin əmələ gəlməsi üçün $6,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv, Bi(III)-R-triton X-114 kompleksinin əmələ gəlməsi üçün isə $6,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv və $4,0 \cdot 10^{-5}$ M triton X-114 məhlulu tələb olunur. Eyniliqandlı kompleksin optiki sıxlığı reaktivin 3,0-6,0; müxtəlifliqandlı kompleksin optiki sıxlığı isə müvafiq olaraq reaktiv və triton X-114-ün 3,0-8,0 və 2,0-10,0 dəfə artıq qatılığında sabit qalır. Vismutun(III) hər iki kompleksi komponentlərin məhlulları qarışdırıldıqda dərhal əmələ gəlir və məhlulda öz davamlılıqlarına görə fərqlənir. Bi(III)-R kompleksi məhlulda 2 saat ərzində və 60°C temperatura qədər qızdırıldıqda davamlı olduğu halda, Bi(III)-R-triton X-114 kompleksinin optiki sıxlığı bir gün ərzində və 80°C temperatura qədər qızdırıldıqda sabit qalır.

Vismut(III) 2,3,4-trihidroksifenilazo-5'-sulfonyalinalinlə əmələ gətirdiyi eyniliqandlı və triton X-114 iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslərin tərkibi Starik-Barbanelin nisbi çıxım, tarazlığın sürüşməsi və izomolyar seriyalar metod-

ları ilə təyin edilmişdir [9]. Hər üç metodla təyinatın nəticələri Bi(III)-R eyniliqandlı kompleksinin tərkibində komponentlər nisbətinin 1:2, Bi(III)-R-triton X-114 müxtəlifliqandlı kompleksinin tərkibində isə 1:2:1 olduğunu göstərmişdir. Hər iki kompleksin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan H^+ ionlarının sayı Astaxov metodu ilə təyin edilmiş və onların tərkibindəki komponentlər nisbətində dair nəticələr təsdiq edilmişdir [10]. Vismutun(III) tədqiq edilmiş eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin tərkibindəki komponentlər nisbətini və kompleks əmələ gəlmə zamanı ayrılan H^+ ionlarının sayını nəzərə alaraq Bi(III)-R-triton X-114 kompleksinin tərkibində iki reaktivin Bi(III) ionu ilə birbaşa koordinasiya daxil olması, triton X-114-ün isə reaktivlə liqand-liqand qarşılıqlı təsirdə olması haqqında mühakimə aparmaq olar.

Əyrilərin kəsişməsi metodu ilə Bi(III)-R eyniliqandlı kompleksinin tərkibi və davamlılıq sabiti təyin edilmişdir [9]. Təyinatın nəticələrinə əsasən onun tərkibindəki Bi(III):R komponentlər nisbətinin 1:2 olduğu təsdiq edilmiş və $\lg\beta = 7,68 \pm 0,12$ olduğu müəyyən edilmişdir. Müxtəlifliqandlı kompleksin davamlılıq sabiti isə onun tərkibindəki komponentlər nisbəti nəzərə alınmaqla spektrofotometrik metodla təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, triton X-114 iştirakında davamlılıq təxminən 10^4 dəfə artır: $\lg\beta = 11,42 \pm 0,25$.

Vismutun(III) tədqiq edilmiş eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində spektrofotometrik təyini metodikaları işləmək məqsədilə dərəcəli qrafiklər qurulmuş, onların xətilik intervalı müəyyən edilmiş və təyinata kənar ionların maneçilik təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, vismutun(III) Bi(III)-R və Bi(III)-R-triton X-114 kompleksləri şəklində təyini zamanı Ber qanununa tabeçilik onun müvafiq olaraq 0,836-6,688 və 0,418-6,688 mkq/ml qatılığı intervalında ödənilir. λ_{opt} dalğa uzunluğunda Bi(III)-R və Bi(III)-R-triton X-114 komplekslərinin molyar udma əmsalı hesablanmış və vismutun(III) müxtəlifliqandlı kompleksi şəklində təyinin metodikasının daha yüksək həssaslığa malik olduğu müəyyən edilmişdir. Bi(III)-R və Bi(III)-R-triton X-114 komplekslərinin molyar udma əmsalı müvafiq olaraq $(1,65 \pm 0,11) \cdot 10^4$ və $(3,75 \pm 0,18) \cdot 10^4$ -ə bərabərdir.

Vismutun(III) Bi(III)-R və Bi(III)-R-triton X-114 kompleksləri şəklində təyininə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin təsirinin öyrənilməsi müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəlməsi ilə təyinatın seçiciliyinin kəskin artdığını göstərmişdir. Vismutun(III) tədqiq edilmiş eyni-və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyininə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin mane olan kütlə nisbətləri cədvəl 1-də verilmişdir. Vismutun Bi(III)-R-triton X-114 müxtəlifliqandlı kompleksi şəklində təyini metodikası onun mikromiqdarının mis əsaslı standart nümunələrdə (A 332-2, A 332-3 və A 332-4 ərinrilərində) spektrofotometrik təyini üçün istifadə edilmişdir. Bunun üçün 0,5 q ərinti nümunəsi qızdırılmaqla 15 ml çar arağında ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) həll edilmiş və nəmli duz kütləsi alınana qədər buxarlandırılmışdır. Alınmış qalıq qızdırılmaqla distillə suyunda həll edilərək 100 ml-lik ölçü kolbasına keçirilmiş və cizgiyə qədər

distillə suyu ilə durulaşdırılaraq diqqətlə qarışdırılmışdır. Bu məhluldan müxtəlif alikvot hissələr götürülərək 25 ml-lik ölçü kolbasına keçirilmiş, üzərinə məlum miqdar (0,2-0,4 ml) $5,0 \cdot 10^{-4}$ M qatılıqlı Bi(III), 1,5 ml $1,0 \cdot 10^{-3}$ M reaktiv və 1,0 ml $1,0 \cdot 10^{-3}$ M triton X-114 məhlulu əlavə edilərək 0,01 M HCl (pH 2,0) məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılmışdır. Analoji qayda ilə 25 ml-lik ölçü kolbasına 1,5 ml $1,0 \cdot 10^{-3}$ M reaktiv və 1,0 ml $1,0 \cdot 10^{-3}$ M triton X-114 məhlulu əlavə edilərək 0,01 M HCl (pH 2,0) məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılmaqla fon məhlulu hazırlanmışdır. Hazırlanmış məhlulların optiki sıxlıqları $\lambda = 470$ nm dalğa uzunluğunda, $\ell = 1,0$ sm qalınlıqlı küvetdə, "kor təcrübə" fonunda, AE-30F fotoelektrokolorimetrində ölçülmüşdür. Analiz olunan mis əsaslı ərintilərdə vismutun miqdarı əvvəlcədən qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən təyin edilmişdir. Təyinatın nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Vismutun(III) tədqiq edilmiş eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyininə kənar ionların təsiri

İon	Mane olan kütlə nisbətləri		İon	Mane olan kütlə nisbətləri	
	Bi(III)-R	Bi(III)-R-triton X-114		Bi(III)-R	Bi(III)-R-triton X-114
Ca(II)	380	2300	Al(III)	26	520
Ba(II)	1300	2600	Ga(III)	7,0	134
Mg(II)	460	1830	In(III)	11	440
Cu(II)	61	1140	Sb(III)	2,3	46
Co(II)	564	1130	Ti(IV)	1,4	138
Ni(II)	560	1130	Zr(IV)	0,9	8,7
Cd(II)	1000	2140	Hf(IV)	1,7	34
Mn(II)	526	1050	V(V)	4,9	39
Zn(II)	622	1370	Mo(VI)	0,93	9,2
Sn(II)	1,2	21	W(VI)	3,5	17,6
Pb(II)	198	1200	F ⁻	181	1636
Cr(III)	497	1490	C ₂ O ₄ ²⁻	84,2	842
Fe(III)	1,7	3,2	HPO ₄ ²⁻	276	1100

Cədvəl 2

Qurğuşun mis standart nümunələrdə vismutun təyininin nəticələri (n=5, P=0,95)

Nümunə	Elementlərin pasporta görə miqdarı, %	Tapılmışdır Bi, %	S _r
A 332-2	Zn-3,0; Ni-3,7; Pb-19,14; Sb-3,45; P-0,14; Fe-0,20; Al-0,01; Si-0,016; As-0,066; Sn-0,23; Bi-0,018; Cu-70,03	0,0187±0,0011	0,051
A 332-3	Zn-3,8; Ni-3,25; Pb-19,49; Sb-3,05; P-0,25; Fe-0,09; Al-0,025; Si-0,05; As-0,10; Sn-0,39; Bi-0,030; Cu-69,475	0,0285±0,0019	0,057
A 332-4	Zn-5,1; Ni-2,55; Pb-22,13; Sb-2,1; P-0,33; Fe-0,07; Al-0,04; Si-0,07; As-0,15; Sn-0,66; Bi-0,056; Cu-66,744	0,0572±0,0025	0,038

ƏDƏBİYYAT

1. Nağıyev X.C. Kimya elmləri doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiya. Bakı, 2011, 430s.
2. Гюлярли У.А., Нагиев Х.Д., Гамбаров Д.Г., Чырагов Ф.М. - Журн. аналит. химии, 2006, т.61, №6, с.604-607.
3. Нагиев Х.Д., Гамбаров Д.Г., Чырагов Ф.М., Мамедов П.Р., Алиева Р.А., Аюбова А.М. - Завод. лабор. 2003, т.69, № 9, с.11-13.
4. Lui Ying-Xuan, Liao Chun-Yan. - J. Xinyang Norm. Univ. Natur. Sci. Edu. 2007, v.20, №1, p.83-85.
5. Lui Min-wu, Tian Min, Li Hua. - J. Chang'an Univ. Earth Sci. Ed., 2003, v.25, №2, p.73-75.
6. Məhərrəmov A.M., Ələkbərov C.Ə., Nağıyev X.C., Hacıyeva S.R., Çıraqov F.M. «Koordinasion birləşmələr kimyası» V Respublika elmi konfransı. Bakı, 2012, s.3-4.
7. Нагиев Х.Д., Халилова Ф.Г., Алекберов Дж.А., Бабаев А.К.// Матер. IX научн. конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», 2012. Красноярск, 2012, с.266.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука. 1964. 261с.
9. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методом анализа. – Л.: Химия. 1986. 432с.
10. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.А. - Журн. неорган. химии, 1961, т.6, с. 2069-2076

Bakı Dövlət Universiteti

THE NEW METHODIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BISMUTH (III) IN STANDART EXAMPLES

Kh.J.Nagiyev, J.A.Alakbarov, A.M.Maharramov,
A.G.Babayev, F.M.Chiragov

It was investigated the complex formation of bismuth (III) at present of non-ionic type substance-triton X-114 with 2,3,4-trihydroksyphenilazo-5'-sulphonaphtalin and was determined that at environment of 0,01 M HCl solution (pH 2,0) was formed the mixed ligand complex - Bi(III)-R-triton X-114 with correlation of components 1:2:1 with the maximum light absorption at $\lambda=464$ nm. It was determined the optimal condition of the same- and mixed ligand complexes and was calculated their main spectrophotometric characteristics. It was prepared new, highly selective spectrophotometric method for the definite of the Bi as the mixed ligand complex Bi(III)-R-triton X-114 and was applicated for the determination its micro quantities in copper basic standard examples.

Keywords: bismuth(III), azocompound, mixed ligand complex, standard sample, spectrophotometric determination, triton X-114

НОВАЯ МЕТОДИКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА(III) В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ

Х.Д.Нагиев, Дж.А.Алекберов, А.М.Магеррамов,
А.К.Бабаев, Ф.М.Чырагов

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование висмута(III) с 2,3,4-тетрагидрокси-фенилазо-5'-сульфонафталином в присутствии неионного поверхностно-активного вещества – тритона X-114. Установлено, что в среде 0,01 М HCl (рН 2,0) образуется разнолигандный комплекс Bi(III)-R-тритон X-114 с соотношением компонентов 1:2:1 и максимальным светопоглощением при $\lambda=464$ нм. Найдены оптимальные условия образования и вычислены основные спектрофотометрические характеристики однородно- и разнолигандного комплексов висмута(III). Разработана новая высокоизбирательная методика спектрофотометрического определения висмута, которая применена для определения его в стандартных образцах на медной основе.

Ключевые слова: висмут(III), азосоединения, разнолигандный комплекс, стандартный образец, спектрофотометрическое определение, тритон X-114