The Features of Pyrocatechol Violet Complexation with Mo(VI) and W(VI) in solutions. The Spectrophotometric Determination of Mo(VI) in Multivitamins

A.N. Chebotaryov*, D.V. Snigur, V.P. Duboviy, T.M. Scherbakova, K.V. Bevziuk, K.S. Nevmerjitcaia

Odessa I.I. Mechnikov national university, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, Ukraine, 65082, *e-mail: alexch@ukr.net;

Recieved: September 27, 2016; Accepted: December 16, 2016
DOI: 10.17721/moca.2017.12-16

The conditions of an interaction of molybdenum(VI) and tungsten(VI) with pyrocatechol violet (PCV) have been studied and optimized. The PCV complexation with Mo(VI) and W(VI) takes place in the pH range of pH 1÷4 (pH opt 1.5 and 1.1 respectively). The composition of the complexes of Mo(VI) and W(VI) with PCV in binary systems is 1:1 and the molar ratios of light absorption have been calculated (ε_{550}=14000 and ε_{555}=15000, respectively). In the presence of cetylpyridinium bromide (CPBr) it was observed bathochromic shift of the absorption bands of complexes, which is associated with the formation of ion associates. In the ternary systems maximum yield of colored products is observed at pH 4.3, Mo(VI) and pH 4.0 for W(VI). The ratio of components in ternary systems «Mo(VI)/W(VI)-PCV-CPBr» is 1:1:2. The mechanism of Mo(VI) and W(VI) complexation with the PCV has been suggested based on the spectrophotometric data aggregate. The binary and ternary systems the coordinating particles are cations $MoO_2(OH)^+$ and $WO_2(OH)^+$, and the PCV reacts by dissociating of sulfogroup form. In ternary systems cetylpyridinium cation involved in the formation of ion associates due to their electrostatic interaction of with sulfo and hydroxy groups of PCV. The molar absorbance coefficients of ionic associates «Mo(VI)-PCV-CPBr» and «W(VI)-PCV-CPBr» are equal ε_{670}=57000 and ε_{670}=61000, and Beer's law is observed in the concentration range of 0.3-25 μg/mL and 0.2-23 μg/ml, respectively.

Keywords: complexation, spectrophotometry, pyrocatechol violet, molybdenum(VI), tungsten(VI), cetylpyridinium bromide

Особенности комплексообразования пирокатехинового фиолетового с Mo(VI) и W(VI) в растворах. Спектрофотометрическое определение Mo(VI) в поливитаминах

А.Н. Чеботарёв*, Д.В. Снигур, В.П. Дубовый, Т.М. Щербакова, Е.В. Бевзюк, Е.С. Невмержицкая

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082, *e-mail: alexch@ukr.net;

Поступила: 27 сентября 2016 г; Принята: 16 декабря 2016 г
DOI: 10.17721/moca.2017.12-16

Изучены и оптимизированы условия взаимодействия молибдена(VI) и вольфрама(VI) с пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ). Комплексообразование ПКФ с Mo(VI) и W(VI) протекает в диапазоне кислотности pH 1–4.3 ($pH_{опт}$ 1.5 и 1.1 соответственно). Определен состав комплексов Mo(VI) и W(VI) с ПКФ в двойных системах (1:1) и вычислены молярные коэффициенты светопоглощения (ε_{550} = 14000 и ε_{555} = 15000 соответственно). В присутствии бромида цетилпиридиния (ЦПВr) наблюдается батохромный сдвиг полос поглощения комплексов и гиперхромныйт эффект, что связано с образованием ионных ассоциатов. Максимальный выход окрашенных продуктов в тройных системах наблюдается при pH 4.3 для Mo(VI) и pH 4.0 для W(VI). Соотношение компонентов в тройных системах «Mo(VI)/W(VI)-ПКФ-ЦПВr» = 1:1:2. На основании совокупности спектрофотометрических данных предложен химизм комплексообразования Mo(VI) и W(VI) с ПКФ. В двойных и тройных системах координирующими частицами являются катионы $MoO_2(OH)^+$ и $WO_2(OH)^+$, а ПКФ вступает в реакцию в диссоциированой по сульфо-группе форме. В тройных системах катион цетилпиридиния участвует в образовании ионных ассоциатов за счет электростатического взаимодействия катионов цетилпиридиния с сульфо- и гидроксо-группами реагента.Рассчитаны молярные коэффициенты светопоглощения ионных ассоциатов «Mo(VI)–ПКФ–ЦПВr» и «W(VI)–ПКФ–ЦПВr» величины которых равны ε_{670} = 57000 и ε_{670} = 61000, а закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 0.3–25 мкг/мл и 0.2–23 мкг/мл соответственно.

Ключевые слова: комплексообразование, спектрофотометрия, пирокатехиновый фиолетовый, молибден(VI),вольфрам(VI), бромид цетилпиридиния

Одной из важных задач химического анализа является контроль за содержанием тяжелых металлов в объектах различной природы. Интерес вызывают поливалентные металлы, такие как вольфрам и особенно молибден. Последний является эссенциальным и важным микроэлементом, который способен накапливаться в растениях и некоторых организмах. Наиболее реакционноспособными формами в кислой среде являются катионы молибденила и вольфрамила, а оксоанионы могут образовывать экстрагирующиеся ионные ассоциаты [1]. Состояние аналитической химии молибдена и вольфрама обобщено в работах [1-3]. Предложены эффективные методы их определения, например, атомно-абсорбционные [4, 5], вольтамперометрические [6, 7] и хромато-масс-спектрометрические [8], однако они дорогостоящи и требуют высококвалифицированного обслуживания. Наиболее распространенным методом определения молибдена и вольфрама остается спектрофотометрия [9-12]. В работе [13] показана возможность цветометрического определения Mo(VI) после его мицеллярно-экстракционного концентрирования.

Как правило, Mo(VI) и W(VI) в кислой среде взаимодействуют с гидроксилсодержащими лигандами – гидроксибензолами, триоксифлуоронами, диоксихроменолами и др. [1-3]. Интерес также представляют трифенилметановые красители, такие как пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ). Известно [14], что ПКФ является чувствительным реагентом для определения ряда ионов металлов, а также используется в качестве комплексонометрического индикатора. Изучению комплексообразования ПКФ с Mo(VI) и W(VI) в растворах посвящено ряд работ, анализ которых проведен авторами [14, 15]. В случае W(VI) данные о составе и химико-аналитических характеристиках аналитической формы предложенной разными авторами удовлетворительно согласуются между собой. Аналогичная информация для комплекса Mo(VI) с ПКФ противоречива и неоднозначна.

Исходя из вышеизложенного, цель данной работы заключается в спектрофотометрическом изучении комплексообразования Mo(VI) и W(VI), как элементов-аналогов, с пирокатехиновым фиолетовым в водных растворах и в присутствии бромида цетилпиридиния. Соблюдение идентичных условий эксперимента для ионов обоих металлов позволит их оптимизировать с большей достоверностью.

Материалы и методика исследований

Рабочий раствор ПКФ с концентрацией $1\cdot10^{-3}$ моль/л готовили растворением точной навески сухого реагента в дистиллированной воде. Рабочие растворы Mo(VI) и W(VI) с концентрацией $1\cdot10^{-2}$ моль/л готовили растворением точных навесок молибдата аммония и вольфрамата натрия и стандартизовали комплексонометрически. Рабочий раствор бромида цетилпиридиния (ЦПВг; ККМ = $6\cdot10^{-4}$ моль/л) с концентрацией $1\cdot10^{-2}$ моль/л готовили растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных. В работе применяли реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами серной, соляной, азотной кислот и гидроксида натрия. Ионную силу поддерживали постоянной на уровне 0.1М введением рассчитанного количества $NaNO_3$.

Для оптимизации условий комплексообразования растворы Mo(VI) и W(VI) и ПКФ с концентрацией в интервале $1\cdot10^{-5}$–$1\cdot10^{-4}$ моль/л, смешивали в разных мольных соотношениях в диапазоне pH 1.0–8.0 (ΔpH = 0.5) и регистрировали оптическую плотность. Стехиометрию комплексных соединений устанавливали методами изомолярных серий, молярных отношений, сдвига равновесия и прямой линии Асмуса. На примере ЦПВг исследовано влияние катионных поверхностно-активных веществ на оптимальные условия комплексообразования Mo(VI) и W(VI) с ПКФ и химико-аналитические характеристики образующихся при этом тройных комплексов. Состав тройных комплексов (М-ПКФ-ЦПВг, где М = Mo(VI); W(VI)) определяли методом тройной диаграммы. Молярные коэффициенты поглощения комплексов рассчитывали по методу Н.П. Комаря, а химизм взаимодействия Mo(VI) и W(VI) с ПКФ изучали методом В.А. Назаренко [16].

Электронные спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя *l*=1 см в интервале длин волн 380–780 нм. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-160.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что максимальное светопоглощение в двойной системе «Mo(VI)-ПКФ» наблюдается при pH 1.5, а в тройной системе «Mo(VI)-ПКФ-ЦПВг» – при pH 4.3. В случае W(VI) – максимальный выход комплексных соединений в аналогичных системах приходится на pH1.1 и 4.0 соответственно. На рис. 1 представлены спектры поглощения в условиях максимального выхода реализующихся комплексов.

Из рис. 1 видно, что независимо от кислотности среды в интервале pH 1–5 реагент характеризуется одной среднеинтенсивной полосой поглощения с максимумом при 445 нм (кривые 1, 2). Это свидетельствует о том, что в указанном диапазоне pH ПКФ находится в неизменной

кислотно-основной форме.

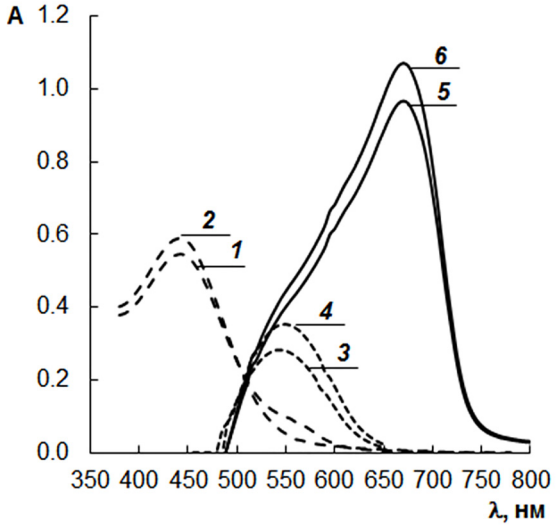
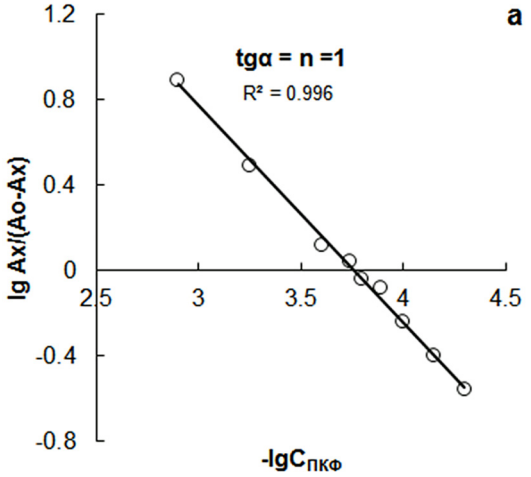


Рис. 1. Спектры поглощения исследуемых систем: 1,2 – реагент при pH 1.5 и 4.5; 3 – «Mo(VI)-ПКФ» (pH 1.5); 4 – «W(VI)-ПКФ» (pH 1.1); 5 – «Mo(VI)-ПКФ-ЦПВr» (pH 4.3); 6 – «W(VI)-ПКФ-ЦПВr» (pH 4.0); l = 1см.

На комплексо-образование Mo(VI) и W(VI) с ПКФ в двойных системах указывает присутствие в электронных спектрах по одной малоинтенсивной широкой полосе поглощения с максимумами при 550 нм и 560 нм соответственно (кривые 3, 4). Введение в исследуемые системы третьего компонента – ЦПВr приводит к значительному батохромному сдвигу максимума полосы поглощения комплексов до 670 нм (кривые 5, 6) и гиперхромному эффекту. Несомненно, наблюдаемый эффект связан с участием катиона цетилпиридиния в формировании новых ионных ассоциатов за счет сильных электростатических сил. Об этом свидетельствует и значительное увеличение интенсивности светопоглощения в тройных системах вследствие возможной солюбилизации ионных ассоциатов мицеллами ЦПВr, так как их максимальный выход наблюдается при 7–8-ми кратном избытке ЦПВr. Аналогичный эффект описан для триоксифлуоронатов Mo(VI) и W(VI) [17].

Состав комплексов образующихся в двойных системах «М-ПКФ» определяли классическими спектрофотометрическими методами. Поскольку наиболее дискуссионным вопросом является состав комплексов Mo(VI) с ПКФ, в качестве примера, на рис. 2 приведены зависимости, полученные методами сдвига равновесия и прямой линии Асмуса.



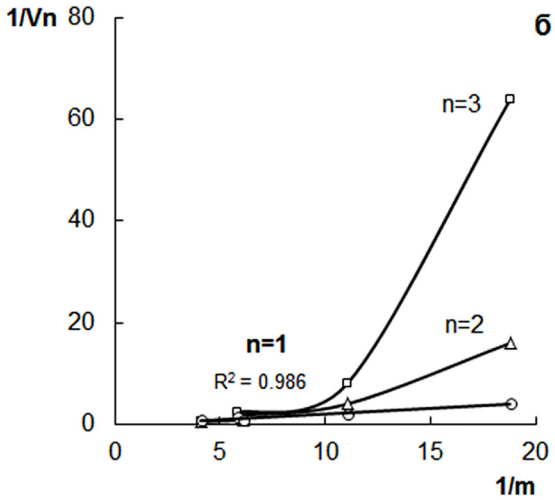
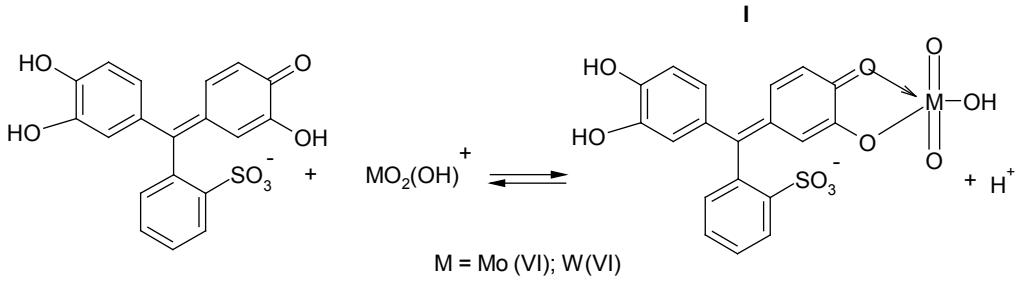
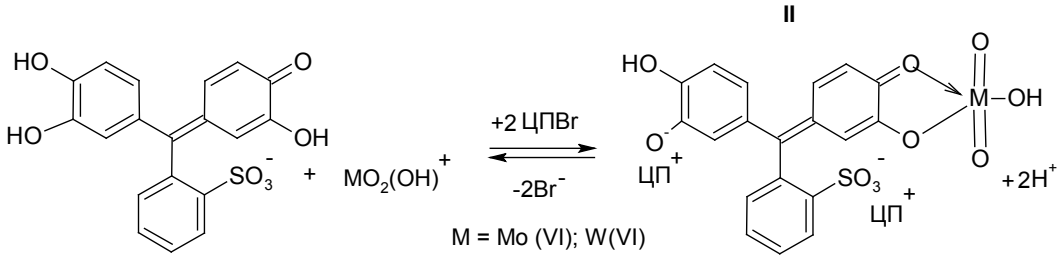


Рис. 2. Определение состава комплекса Mo(VI) с пирокатехиновым фиолетовым: а) метод сдвига равновесия; б) метод Асмуса.

Как видно из рис.2 (а) тангенс угла наклона равен 1, что указывает на образование комплексов состава 1:1. Анализ рис. 2 (б), позволяет заключить, что прямолинейная зависимость наблюдается только в случае n = 1, что подтверждает установленное стехиметрическое соотношение и согласуется с результатами полученными методами изомолярных серий и молярных отношений. Аналогично для комплекса W(VI) с ПКФ определена стехиометрия 1:1. В тройных системах «М-ПКФ-ЦПВr» методом треугольной диаграммы установлено соотношение компонентов 1:1:2. На основе массива полученных данных, а также согласно расчетов по методу Назаренко можно заключить, что при образовании комплексов общей формулы **I**, координирующими частицами являются катионы $MoO_2(OH)^+$ и $WO_2(OH)^+$, а ПКФ вступает в реакцию в диссоциированой по сульфо-группе форме:



В присутствии ЦПВг образуются соединения со структурой **II**, а реакцию комплексообразования можно описать общей схемой:



Основные химико-аналитические характеристики комплексов Mo(VI) и W(VI) с ПКФ и ЦПВг обобщены в табл. 1.

Согласно данных, приведенных в табл. 1, наиболее чувствительными аналитическими формами для спектрофотометрического определения Mo(VI) и W(VI) являются тройные системы. В случае ассоциатов Mo(VI) закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 0.3–25 мкг/мл, а для W(VI) – 0.2–23 мкг/мл.

Таблица 1. Химико-аналитические характеристики комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) с пирокатехиновым фиолетовым в растворах.

Система	Состав	pH	Заряд	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
«Mo(VI)–ПКФ»	1:1	1.5	-1	550	1.4
«W(VI)–ПКФ»	1:1	1.1	-1	555	2.0
«Mo(VI)–ПКФ–ЦПВг»	1:1:2	4.3	0	670	5.7
«W(VI)–ПКФ–ЦПВг»	1:1:2	4.0	0	670	6.1

Аналитическая форма на основе тройной системы «Mo(VI)–ПКФ–ЦПВг» апробирована при анализе поливитаминов (табл. 2).

Правильность полученных результатов доказывали путем проверки гипотезы об отсутствии значимого различия между средними значениями содержания действующего вещества в препаратах и значениями, полученными по нашей методике, а также способом «введено-найдено». Для сравнения средних значений содержания Mo(VI) в поливитаминах, указанные производителем, и результатов полученных спектрофотометрически, использовали тест Стьюдента.

Таблица 2. Результаты определения Mo(VI) в поливитаминах (n = 3; P = 0.95).

Поливитамины	Mo(VI), мкг		S_r,%	Заявлено производителем, мкг
	Введено	Найдено		
VitrumCentury	-	25.6 ± 2.1	2.1	25
	5.0	30.8 ± 2.4	1.9	
Супрадин	-	99.9 ± 5.7	2.5	100
	10.0	110.3 ± 5.4	2.2	

Подготовка пробы к анализу. Растирают 5 таблеток препарата, количественно переносят в стакан емкостью 100 мл растворяют в 40 мл 0.1 М азотной кислоты при нагревании. Полученный

раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» в мерную колбу емкостью 100 мл (для поливитаминов «Супрадин» − в мерную колбу емкостью 50 мл). Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, а фильтрат собирают в ту же колбу. Полученный аналит доводят до метки 0.1 М азотной кислотой.

Построение градуировочного графика. В 8 мерных колб объемом 25 мл вносят по 2 мл раствора ПКФ с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-3}$ М, затем по 2 мл $1.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора ЦПВг и соответственно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 мл стандартного раствора Mo(VI) с концентрацией 10 мкг/мл. С помощью универсального буферного раствора или растворами азотной кислоты и гидроксида натрия создают pH 4.3 и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при $\lambda = 670$ нм относительно раствора контрольного опыта.

Определение Mo(VI) в поливитаминах. В мерные колбы объемом 25 мл вносят по 2 мл раствора ПКФ с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-3}$ М, затем по 2 мл $1.0 \cdot 10^{-2}$ М раствора ЦПВг и аликвоту (5–15 мл) аналита. Далее выполняют операции как при построении градуировочного графика. Концентрацию молибдена находят по градуировочному графику или методом стандартных добавок.

Таким образом изучены и оптимизированы условия взаимодействия Mo(VI) и W(VI) с ПКФ в присутствии и отсутствии ЦПВг. Наиболее чувствительными аналитическими формами для спектрофотометрического определения Mo(VI) и W(VI) являются тройные системы. В случае ассоциатов Mo(VI) закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 0.3–25 мкг/мл, а для W(VI) – 0.2–23 мкг/мл. На основе тройной системы «Mo(VI)–ПКФ–ЦПВг» предложена простая и экспрессная методика спектрофотометрического определения Mo(VI) в фармацевтических препаратах, которая апробирована при анализе поливитаминов «VitrumCentury» и «Супрадин».

Литература

1. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. Пер. с польск. М.: БИНОМ. *Лаборатория знаний*, 2007. С.711.
2. Pyrzynska K. Determination of molybdenum in environmental samples. *Anal. Chim. Acta.* 2007. 590(1). 40-48.
3. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A., Prokhorova G.V. Methods for Determining Molybdenum. *J. Analyt. Chem*. 2002. 57(9). 758–772.
4. Gürkan R., Aksoy Ü., Ulusoy H., Akçay M. Determination of low levels of molybdenum in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *J. Food Comp. and Anal*. 2013. 32. 74-82.
5. Oviedo J., Fialho L., Nobrega J. Determination of molybdenum in plants by vortex-assisated emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. B.* 2013. 86. 142–145.
6. Ünal Ü., Some G. A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample. *J. Electroanalyt. Chem.* 2012. 687. 64–70.
7. Zarei K. Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference system. *J. Analyt. Chem*. 2013. 68(10). 885-890.
8. Bednar A.J., Mirecki J.E., Inouye L.S., Winfield L.E., Larson S.I., Ringelberg D.B. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometery. *Talanta.* 2007. 72. 1828–1832.
9. Nakano S.,Kamaguchi C., Hirakawa N.Flow-injection catalytic spectrophotometic determination of molybdenum(VI) in plants using bromate oxidative coupling ofp-hydrazinobensenesulfonic acid with N-(1-naphthyl)ethylenediamine. *Talanta*. 2010. 81.786–791.
10. Pytlakowska K., Feist B. Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyldodecyldimethyl-ammonium bromide. *J. Analyt. Chem.* 2013. 68(1). 39-40.
11. Zalov Z., Verdizade N. Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines. *J. Analyt. Chem*. 2013. 68(3). 212-217.
12. Tsiganok L.P., Vaculich A.N., Vishnikin A.B., Koltsova E.G. Spectrophotometric determination of tungsten based on molybdotungstenisopolyanions in presence of non-ionic surfactant. *Talanta*. 2005. 65. 267–270.
13. Куліченко С.А., Щербина М.Г. Кольорометричне визначення молібдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАР. *Методы и объекты хим. анализа.* 2012. 7(1). 39 – 44.
14. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A. Pyrocatechol violet in spectrophotometric and novel optical methods. *Russ. Chem. Rev.* 2006. 75(3). 255 – 266.
15. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A. Pyrocatecholviolet in new optical methods for determining molybdenum(VI). *J. Analyt. Chem*. 2003. 58(1). 31–37.
16. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. С.182.
17. Антонович В.П. Диспергированные триоксифлуоронаты сильногидролизующихся ионов металлов в фотометрическом анализе. – автореф. дисс. докт. хим. наук, 02.00.02 – аналитическая химия. – Одесса, Физ.-хим. ин-ут им. А.В. Богатского АН УССР. 1987.