

Experiments

Учебен експеримент в природните науки

ЕКСТРАКЦИОННА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ НА ЙОННО-АСОЦИИРАНИ КОМПЛЕКСИ

Кирил Б. Гавазов

Пловдивски университет „Паусий Хилендарски“

Резюме. Йонноасоциирани комплекси (ЙАК) са в основата на разнообразни аналитични методи, сред които, благодарение на своята простота, апаратурна непретенциозност, висока чувствителност и възможности за специален анализ се открояват спектрофотометричните методи, съчетани с екстракция. За да може експериментаторът пълноценно да се възползва от химико-аналитичния потенциал на тези съединения, той трябва да е добре запознат с теорията на екстракционната спектрофотометрия и с особеностите на явлението йонна асоциация. Настоящата научно-образователна статия разглежда най-важните практически и теоретични проблеми, свързани с химичните равновесия на образуване и течно-течна екстракция на ЙАК. Тя е опит за обобщаване и систематизиране на информация, целящ запълването на съществуваща празнина в българската и световната литература.

Keywords: ion-associates, complex compounds, liquid-liquid extraction, equilibrium constants, spectrophotometry, review

Въведение

Йонноасоциирани комплекси (ЙАК) са в основата на голям брой аналитични методи: спектрофотометрични, спектрофлуорометрични, гравиметрични, маспектрални, хроматографски, полярографски и др. (Bazel' & Andruch, 2006; Gavazov, 2012; Gavazov et al., 2012; Martinelango et al., 2005; Prasada Rao et al., 1998; Takayanagi, 2004; Тоеи, 1987; Александров, 1995; Гавазов et al., 2007; Марченко & Бальцежак, 2007; Пилипенко & Тананайко, 1983). Тяхното образуване в конкурентна среда, съчетано с етап(и) на пренос в друга фаза, е свързано с по-ярка проява на индивидуалността на определяемите химични форми, при което се откриват възможности за значително повишаване на избирателността и чувствителността на разработваната методика. За да може експериментаторът пълноценно да се възползва от аналитичния потенциал на ЙАК, е от съществено значение той да познава техния състав, стабилност и свойства, както и теоретичните основи на явлението йонна асоциация. В настоящата статия са разгледани проблеми, свързани с химичните равновесия на образуване и течно-течна екстракция на ЙАК с реактивите за йонна асоциация и с органичните разтворители, използвани в екстракционната

спектрофотометрия. Коментират се и най-важните методи за определяне на състав, стабилност и екстракционни характеристики на ЙАК, като се акцентира на възможностите за съвместно използване на познати методи (Alexandrov et al., 1976; Harvey & Manning, 1950; Holme & Langmyhr, 1966; Likussar & Boltz, 1971; Martinez-Vidal et al., 1992; Zhiming et al., 1997; Булатов & Калинин, 1972) с цел елиминиране на влиянието на странични процеси. Авторът се надява, че предложеният материал ще бъде полезен не само на начинаещи експериментатори, а и на такива с опит в екстракционната спектрофотометрия на ЙАК.

Йонни асоциати, йонни двойки и йонноасоциирани комплекси

Йонните асоциати са солеобразни съединения, които се образуват вследствие на асоциация на противоположно заредени йони, катион (K^{x+}) и анион (A^{y-}). Приема се, че основен фактор, определящ равновесието на тяхното формиране, е Кулоново взаимодействие, при което от съществено значение са зарядът на йоните, размерът на йоните и диелектричната константа на средата (Bjerrum, 1926). Анализът на литературата обаче показва, че в редица случаи, наред с йонната асоциация, са налице и допълнителни химични взаимодействия, водещи до частична загуба на структурните особености на изходните йони (Cartailler et al., 1992; Пилипенко & Тананайко, 1983). Такива взаимодействия влияят на спектралните свойства на получените съединения, а това може да се окаже важно за практическата им употреба.

Когато зарядът на асоцииращите противойони е еднакъв (напр. $x=1$; $y=1$), полученото съединение се означава като *йонна двойка*, а ако поне един от изходните йони (K^{x+} или A^{y-}) е комплексен йон (например $[ML_n]^-$; М е комплексообразувател, а L – лиганд), е удачно използването на термина *йонноасоцииран комплекс* (ЙАК). Някои автори разглеждат *йонноасоциираните комплекси* като част от групата на *смесенолигандните комплекси*. Такова разглеждане е резонно, защото е трудно да се постави точна граница между двете групи съединения (Пилипенко & Тананайко, 1983).

Понякога в литературата, свързана с ЙАК, се употребяват понятия с неясно или неточно съдържание, чието използване е желателно да бъде ограничено. Така например изразът *троен йонноасоцииран комплекс* може да се тълкува като: 1) комплекс, съставен от три различни асоцииращи химични форми; 2) йонен асоциат от типа $(R^+)_2[ML_n]^{2-}$; 3) комплекс, съдържащ три различни съставни части (метален йон, лиганд и противойон, компенсиращ заряда на комплексния йон; 4) комплекс, съдържащ повече от три съставни части (например комплексен йон от типа $[M(OH)_m L_n]^{(x+/-)}$ и противойон, компенсиращ заряда му). Очевидно, разглежданото понятие може да обърка дори специалисти в областта на йонната асоциация.¹⁾ Ето защо някои автори поставят термина в кавички (Daniel, 2002) или използват думите „*така наречения/ наречените тройни йонноасоциирани комплекси*“.

Равновесие на образуване на ЙАК. Константа на асоциация

Образуването на ЙАК във водни разтвори може да се представи с уравнение (1).



В случай, че $i=j=1$, при асоциацията се получава електронеутрална йонна двойка KA^0 с константа на асоциация

$$K_A = [KA^0] / [K^+][A^-] \quad (2)$$

Константата на асоциация (K_A) в този най-прост случай може приближено (Denison & Ramsey, 1955; Fuoss, 1958) да се представи и с изрази

$$K_A = e^b, \quad (3)$$

където

$$b = e^2 / aDkT \quad (4)$$

В това уравнение e е зарядът на електрона, a е разстоянието между центровете на йоните в йонната двойка, D е диелектричната константа на средата, k е константата на Болцман и T е абсолютната температура. Анализът на уравнения (3) и (4) показва, че асоциацията ще се благоприятства от намаляване на диелектричната константа на средата, температурата и размера на асоцииращите йони.

Екстракция на ЙАК и екстракционни равновесия

Увеличаването на степента на асоциация с понижаване на диелектричната константа на средата D обуславя значителната ефективност на използване на йонни асоциати в екстракционната химия²⁾ (Пилипенко & Тананайко, 1983). Най-често ЙАК се екстрахират в органични разтворители с $D < 40$ (Таблица 1). Тъй като йонната връзка няма свойството да се насища, би трябвало във водната фаза да се образуват йонни асоциати с различен брой асоцииращи частици и различен заряд (Nancollas, 1960), уравнение (1). При класическата течно-течна екстракция обаче най-често се получава само един екстрахируем ЙАК. Този комплекс е електронеутрален – $K_nA_m^0$ (в частност KA^0) и се разпределя между двете несмесващи се фази (водна и органична) съгласно уравнение (5)

$$(K_nA_m^0)_{aq} = (K_nA_m^0)_{org} \quad (5)$$

Равновесната константа, която характеризира това равновесие, се нарича *константа на разпределение* (K_D)

$$K_D = [K_nA_m^0]_{org} / [K_nA_m^0]_{aq} \quad (6)$$

K_D е функция на хидрофобността на $K_nA_m^0$ и зависи от *йонния потенциал* (т.е. от отношението йонен радиус/заряд) на йоните K^{x+} и A^{y-} . При нисък заряд и големи йонни радиуси електростатичното взаимодействие на $K_nA_m^0$ с полярните водни молекули е слабо и „вместването“ на комплекса в структурираната водна фаза е

трудно. Така преминаването му в органичната фаза се улеснява. Едновременно с екстракцията на $K_nA_m^0$ се наблюдава и преразпределение на заредените химични форми във водната фаза. Част от заредените комплекси $K_iA_j^{(ix-iy)}$ се трансформират в $K_nA_m^0$ и на свой ред напускат водната фаза. По такъв начин в повечето реални системи цялостният процес на екстракция може да се представи с уравнение (7), а съответната екстракционна константа (K_{ex}) – с уравнение (8) или (9).



$$K_{ex} = [K_nA_m^0]_{org} / [K^{x+}]_{aq}^n [A^{y-}]_{aq}^m \quad (8)$$

$$K_{ex} = K_{DKA} \quad (9)$$

Таблица 1. Свойства на някои разтворители, използвани в екстракционната химия

Разтворител	Формула	Молна маса (g/mol)	Темпера- тура на топене (°C)	Темпера- тура на кипене (°C)	Плът- ност (g/cm ³)	Разтвори- мост във вода (g/100g)	Диелек- трична константа ^a
Бензен	C ₆ H ₆	78,11	5,5	80,1	0,879	0,18	2,28
1-бутанол	C ₄ H ₁₀ O	74,12	-89,6	117,6	0,81	6,3	17,8
Вода	H ₂ O	18,02	0	100	0,998	–	78,54
1,2-дихлороетан	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,96	-35,3	83,5	1,245	0,861	10,42
Дихлорометан	CH ₂ Cl ₂	84,93	-96,7	39,6	1,33	0,13	8,93
Етилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	-83,6	77	0,895	8,7	6 ^b
Нитробензен	C ₆ H ₅ NO ₂	123,06	5,7	210,9	1,199	0,19	34,82
Нитрометан	CH ₃ NO ₂	61,04	-29	101,2	1,382	9,50	35,87
Тетрахлорометан	CCl ₄	153,82	-22,4	76,7	1,594	0,08	2,2
Толуен	C ₇ H ₈	92,14	-93	110,6	0,867	0,05	2,38 ^b
Хлоробензен	C ₆ H ₅ Cl	112,56	-45,6	131,7	1,107	0,05	5,62 ^b
Хлороформ	CHCl ₃	119,38	-63,7	61,7	1,498	0,795	4,81
Циклохексан	C ₆ H ₁₂	84,16	6,6	80,7	0,779	<0,1	2,02

a – при 20°C, ако не е посочено друго

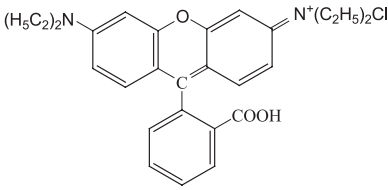
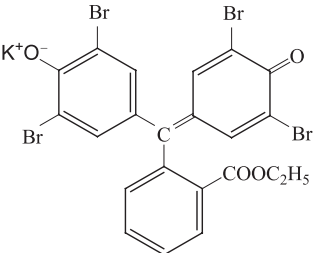
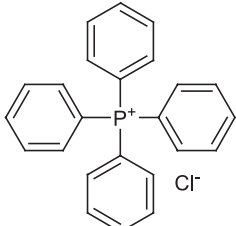
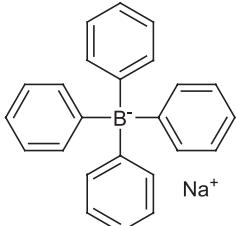
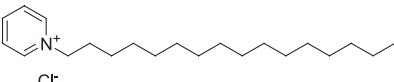
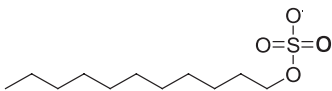
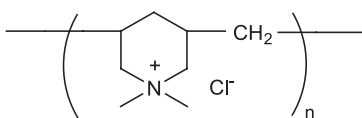
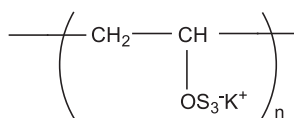
b – при 25°C

Реактиви за йонна асоциация (РЙА) в екстракционната спектрофотометрия

Реактивите за получаване на ЙАК са вещества, способни да дават йони, които са склонни да асоциират с комплексните противойони K^{x+} или A^{y-} . Ако комплексният йон е отрицателно зареден (например $[ML_k]^{y-}$ или $[ML_pL'_q]^{y-}$), реактивът за йонна асоциация³⁾ (РЙА) трябва да предоставя подходящ катион; и обратно – ако комплексният йон е положително зареден (например $[ML_k]^{x+}$), РЙА трябва да

предоставя подходящ анион. В тази връзка РЙА се делят на катионни и анионни (Таблица 2). Съгласно теорията на Вјеггум реактивите за йонна асоциация трябва да предоставят йони с голям заряд и малък размер, които се разглеждат като сфери с определен радиус. Реалните асоцииращи йони рядко могат задоволително да се представят по този начин. Според тяхната форма те могат да се класифицират (Тоеі, 1987) на планарни, сферични, верижни и полимерни (Таблица 2). Изследванията показват, че когато формираният ЙАК не преминава в друга фаза, факторите заряд и размер на йоните влияят на стабилността на ЙАК така и като следва от теорията на Вјеггум. При увеличаване на заряда на йоните и намаляване на техния размер обаче енергията на дехидратация нараства, което влияе негативно на прехода му в друга фаза. Ето защо РЙА, използвани в екстракционната спектрофотометрия, имат някои особености: (а) *Зарядът на асоцииращия йон трябва да е малък, а размерът му – голям* – най-често се използват РЙА, предоставящи асоцииращи йони със заряд +1 или -1 (Таблица 2). В някои случаи се предпочитат обемисти реактиви със заряд на асоцииращия йон +2 и отношение маса/заряд ~300–400 (Гавазов et al., 2007); (б) *Зарядът на асоцииращия йон трябва да е делокализиран* (а не локализиран при един-единствен атом) – пример: може да се приеме, че фенолатните и пикратните йони са едновременно обемисти и с нисък заряд (-1). Пикратните йони имат забележима склонност да асоциират (Katsuta et al., 2008) поради факта, че силно електроотрицателните нитрогрупи разпределят този заряд по целия йон. В същото време фенолатите не се проявяват като РЙА, тъй като зарядът на фенолатния йон е локализиран (Тоеі, 1987); (в) *Асоцииращият йон трябва да има структурни особености, благоприятстващи подходящото разполагане на областта, в която е съсредоточен зарядът му спрямо противойона* – при някои РЙА, например дълговерижните четвъртични амониеви катиони, зарядът на асоцииращия йон е локализиран (условие (б) не е изпълнено). Може да се приеме, че склонността на подобни РЙА да асоциират в голяма степен се дължи на способността им да участват в явления на мицелообразуване. При това хидрофобните дълговерижни части попадат във вътрешността на сфера, а зарядите N^+ се ориентират по повърхността ѝ. Достъпът на водни молекули до N^+ е ограничен поради „екраниращо“ влияние на обемистите заместители. Така се създават благоприятни условия за разполагането на асоцииращите противойони на оптимални разстояния; (г) *В случаите, когато комплексният йон е слабоцветен или безцветен, РЙА трябва да предоставя асоцииращ йон, поглъщащ интензивно във видимата или ултравиолетовата област* – Планарните РЙА (Таблица 2; напр. родамин Б, метиленовосиньо, кристалвиолет, етилвиолет, брилянтнозелено, малахитовозелено, акридиноранж, бенгалско розово Б) поглъщат интензивно във видимата област, а тетразолиевите соли – във ултравиолетовата област. Ето защо такива РЙА успеш-

Таблица 2. Реактиви за йонна асоциация – класификация

Според заряда на асоциируемия йон Според формата на асоциируемия йон	Катионни реактиви	Анионни реактиви
Планарни	 <p style="text-align: center;">Родамин Б</p>	 <p style="text-align: center;">Етилов естер на тетрабромофенолфталеина, калиева сол</p>
Сферични	 <p style="text-align: center;">Тетрафенилфосфониев хлорид</p>	 <p style="text-align: center;">Натриев тетрафенилборат</p>
Верижни	 <p style="text-align: center;">Хексадецилпиридиниев хлорид</p>	 <p style="text-align: center;">Натриев додецилсулфат</p>
Полимерни		

но се ползват за екстракционно-спектрофотометрично определяне на безцветни комплексни йони (например ClO_4^- , ClO_3^- , IO_4^- , IO_3^- , BrO_3^- , ReO_4^- , катиони с участие на фенантролин, дипиридил и т.н.) (Prasada Rao et al., 1998; Гавазов et al., 2007; Пилипенко & Тананайко, 1983). При сходни други характеристики работата във видимата област се предпочита поради следните предимства: визуален контрол, по-широк избор на органични разтворители и по-евтина апаратура и консумативи. Комплексните йони, получени от хелатообразуващи реактиви и някои неорганични йони (напр. SCN^-), често са интензивно оцветени и изискването „цветност“ не е задължително за РЙА. Мечта за много изследователи в областта на екстракционната спектрофотометрия на ЙАК е успешното съчетаване на катион(и) и анион(и), поглъщащи в една и съща спектрална област. Това може съществено да повиши чувствителността на определянето, особено ако комплексният йон има висок заряд, за неутрализирането на който са необходими няколко противойона от РЙА.

Разтворители в екстракционната спектрофотометрия

Търсенето на подходящ органичен разтворител е важен етап от екстракционно-спектрофотометричните изследвания на ЙАК. Тук са изброени някои фактори, влияещи на избора на органичен разтворител.

Природа на ЙАК и на страничните вещества от екстракционната система
Природата на органичния разтворител трябва да е съобразена с природата на ЙАК. В сила е емпирично изведеното правило „подобни се разтварят в подобни“ (Hildebrand & Scott, 1950), или казано по-общо – „подобните търсят подобни“ (Hansen, 2007), което може да се илюстрира със следния пример: тетразолиевите катиони 2,3,5-трифенил-2Н-тетразолий (TT^+), 3-(4,5-диметил-2-тиазол)-2,5-дифенил-2Н-тетразолий (MTT^+), 3-(2-нафтил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолий (TV^+) и 2-(4-йодфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолий (INT^+) са способни да асоциират с анионния комплекс на Fe(III) и 4-нитрокатехол $[\text{Fe}(4\text{NC})_2]^-$. При това асоциатите на TT^+ , MTT^+ и TV^+ се екстрахират количествено в хлороформ, докато този на INT^+ е неразтворим в посочения разтворител. ЙАК на този NO_2 -съдържащ катион се екстрахира лесно в нитробензен – разтворител, съдържащ същата функционална група.

В много случаи при екстракционната спектрофотометрия се оказва важно намирането на условия, при които ЙАК преминава в органичната фаза, а страничните вещества, участващи в екстракционната система (например простата сол на багрилото, съединението между асоцииращия йон и хелатообразуващия реактив, съставни части на буферния разтвор и т.н.), остават във водната фаза. Известно е, че смеси от разтворители често са по-подходящи за екстракция на ЙАК на основни

багрила в сравнение с всеки от чистите разтворителите, взети поотделно (Пилипенко & Тананайко, 1983). При правилен избор на смес от разтворители може да се постигне селективно извличане на ЙАК. За съжаление, точното прогнозиране на разтворителите в сместа и техните количествени съотношения засега е трудно⁴⁾. В това отношение полезни могат да се окажат параметрите на разтворимост на Hildebrand (Barton, 1991; Freiser, 1969; Hildebrand & Scott, 1950; Пилипенко & Тананайко, 1983) и на параметрите на разтворимост на Hansen (Barton, 1991; Hansen, 2004; 2007). Параметърът на Hildebrand (δ) дава задоволителна картина на екстракцията главно в системи, в които не се образуват водородни връзки. По-универсален е параметърът на разтворимост на Hansen, отчитащ три типа между-молекулни взаимодействия, означавани като дисперсионни връзки (δD), полярни връзки (δP) и водородни връзки (δH).

Физични характеристики и здравен риск

Желателно е разтворителят да има висока температура на възпламеняване, висока температура на кипене, ниска температура на замръзване, малка разтворимост във вода, малък вискозитет и относителна плътност, значително различаваща се от 1. При сходни други характеристики използването на разтворители с плътност над единица се предпочита, защото органичната фаза е разположена под водната фаза. Такова разположение позволява по-лесно изпълнение на екстракционно-спектрофотометричните манипулации и води до по-малко замърсяване на атмосферата в работното помещение.

Всеки органичен разтворител се характеризира със свой собствен набор от негативни влияния върху здравето, който може да включва респираторни проблеми, поражения върху някои органи (черен дроб, бъбреци), дерматити, рак, репродуктивни проблеми и т.н. Много разтворители могат да причинят внезапна загуба на съзнание в случай на вдишване в големи количества или хронични проблеми при системно използване. Важно е да се знае, че съвместната употреба на някои разтворители (например толуен/етанол или бензен/етанол) е по-вредна в сравнение с употребата на същите разтворители, взети поотделно. Здравните рискове никога не трябва да се пренебрегват от експериментатора. Затова той трябва да се стреми към използването, въвеждането и създаването на възможно по-безопасни и „по-зелени“ екстракционни системи.

Устойчивост на външни въздействия

Разтворителят трябва да е устойчив на действието на агресивни вещества (например конц. киселини и основи), светлина и радиация. Последното е важно, когато при екстракционните изследвания се използват радиоактивни изотопи⁵⁾.

Качествен състав

При високи нива на радиация и токсични отпадъци в отработения разтворител той трябва да бъде напълно унищожен. Това става чрез изгаряне, налагащо ограничение на качествения състав в рамките на С, Н, N и О.⁶⁾

Време за разделяне на фазите и време на екстракция

В някои случаи времето за извършване на екстракционно-спектрофотометричната процедура трябва да е възможно най-кратко. Например при специационен анализ на V(V/IV) (Racheva et al., 2008) има опасност от окисление на съдържащия се в пробата V(IV) от кислорода на въздуха и получаване на некоректни резултати. Затова при изследванията с подобна насоченост (Gavazov et al., 2006b; Gavazov et al., 2000b; Racheva et al., 2008) като разтворител е използван хлороформ (при което фазите се разделят за секунди), а не по-безвредният 1,2-дихлороетан, който е причина за образуването на стабилна (в течение на 5–10 минути) емулсия.

Пропускливост в ултравиолетовата област

Когато съставните части на ЙАК поглъщат в ултравиолетовата област, трябва да се държи сметка за пропускливостта на разтворителя (или сместа от разтворители) при съответната вълнова дължина. Всеки разтворител се характеризира с т. нар. *отрез в UV*. Това е вълновата дължина, при която абсорбцията (в кювета с дължина на оптичния път 1 cm) на разтворителя (спрямо вода) е една абсорбционна единица. Например отрезът в UV за 1,2-дихлороетана е 228 nm, за хлороформа – 245 nm, за етилацетата – 256 nm, за толуена 284 nm, за хлоробензена – 287 nm, за 1,2,4-трихлоробензена 308 nm, и т.н. Трябва да се отбележи, че съществуват редица методи, при които се фотометрира на ръба на пропускливостта на избрания органичен разтворител (Kamburova, 1993a; 1994; 1995; Kamburova & Kostova, 2008).

Производител, партида и дистрибутор

Понякога резултатите, получени с разтворители от различни производители, партиди или дистрибутори, се оказват статистически различни. Ето защо се препоръчва преди започване на серията от експерименти да се набави достатъчно количество от подходящия разтворител. Ако разполагаме с остатъчни количества от качествени разтворители с различен произход, по-добре е те да се смесят в самото начало на планирания експеримент.

Цена и възможност за регенериране

Цената и възможността за регенериране са от съществено значение при избора на органичен разтворител. Цената зависи от квалификацията на разтворителя

(технически, чист, чист за анализ, за работа в УВ и др.), фирмата производител, особеностите на пазара и т.н. По принцип регенерирането на смеси е по-трудно в сравнение с регенерирането на чисти разтворители. Често заводските разтворители съдържат някаква стабилизираща съставка (напр. хлороформът съдържа етанол), която се губи при пречистването им. Затова се препоръчва регенерираните разтворители да бъдат съхранявани при подходящи условия, да бъдат използвани скоро след манипулациите по пречистването или да бъдат стабилизирани.

Екстракционно-спектрофотометрични условия и етапи на изучаване на системите с участие на ЙАК

Изборът на експериментални условия в екстракционната спектрофотометрия е комплексна задача, която зависи от природата на ЙАК. Целта на оптимизирането на работните параметри е намирането на условия, при които всеки от противойоните на ЙАК е стабилен, оцветяването – интензивно, екстрахируемостта – голяма, а страничните процеси – пренебрежими. Когато всички тези изисквания не могат да бъдат спазени едновременно, е допустим компромис, който е в интерес на поставените цели (Racheva et al., 2008).

Често при изучаването на екстракционно-хромогенните системи се спазва следната последователност: (1) Предварителни изследвания на системата, включващи манипулации, които ориентират експериментатора в нейните особености: възможност за прилагане на безвредни разтворители, спектрална област, в която ЙАК поглъща, необходимо ли е изчакване за развиване на цветната реакция, достатъчни ли са няколко минути разклащане за преход на цветното съединение в органична фаза, висока ли е абсорбцията на празната проба, контрастна ли е цветната реакция, от значение ли е редът на внасяне на реактивите, и т.н. При този първи и най-важен етап от изключително значение са наблюдателността на експериментатора и неговият опит. В случай че експериментаторът прецени, че системата не е достатъчно перспективна, той може да пренасочи вниманието си към друга система; (2) Установяване на влиянието на киселинността върху светлинната абсорбция на екстрахирания ЙАК; (3) Оптимизиране на концентрацията на реактива, образуващ комплексния йон; (4) Оптимизиране на концентрацията на РЙА; (5) Оптимизиране на факторите време на екстракция, време на изчакване преди екстракцията (ако е необходимо), концентрация на буферния разтвор (ако е необходимо буферирание). Ако е нужно, операция 2 се повтаря при оптимални концентрации на реактивите; (6) Регистриране и сравняване на спектри при различни условия. Търсене на отговор на въпроса дали се екстрахира само един-единствен ЙАК; (7) Определяне на състав и стабилност на ЙАК. Кривите на насищане, получени при изпълнение на операции 3 и 4 може да се окажат достатъчни за определянето на тези характерис-

тики. Определяне на константите, характеризиращи екстракционното равновесие – константа на разпределение K_D и константа на екстракция K_{ex} ; (8) Установяване на влиянието на странични йони и реактиви върху екстракцията. Избор на маскиращ реактив (ако е необходимо); (9) Проверка на закона на Беер и изчисляване на аналитичните характеристики, моларната абсорбируемост, граница на откриване, границата на определяне и т.н.; (10) Преценка на достойнствата и недостатъците на изучаваната система чрез сравняване с литературни данни; (11) Предлагане на аналитична методика, решаваща конкретни практически проблеми, и проверка на нейните възможности в изкуствени смеси и в реални обекти.

В зависимост от особеностите на конкретната система част от изброените етапи могат да се пропуснат, редуцират или обединят. Например при ЙАК с участие на ацидокомплексни аниони $[MX_n]^{y-}$, получени от киселини (напр. HCl , HBr и пр.), операции 2 и 3 се извършват съвместно, а операция 5 се свежда до оптимизиране на времето на екстракция.

Странични процеси в екстракционната спектрофотометрия на ЙАК

Всеки от компонентите на екстракционната система може да участва в странични взаимодействия, които влияят негативно на степента на екстракция на ЙАК или на цветните свойства на органичния екстракт. За минимизиране на пречещото действие е важно да се подберат подходящи екстракционно-спектрофотометрични условия, зависещи от природата на страничните процеси. Трябва да се отбележи, че старателното изучаване на връзката *страничен процес* – условия на екстракция е важно за създаването на надеждни екстракционно-спектрофотометрични методи. То може да подскаже идеи за оригинално решаване на сложни химико-аналитични проблеми (Alexandrov & Kamburova, 1976). Някои по-важни странични процеси в екстракционната спектрофотометрия са систематизирани по-долу.

Странични процеси с участие на комплексообразувателя

Хидролиза и полимеризация

Явлението хидролиза е основна причина за едновременното съществуване на различни метални форми в работните разтвори. То се състои в последователно разлагане на водни молекули в хидратната обвивка на металния катион $[M(H_2O)_n]^{z+}$, водещо до получаване на комплексни йони от типа $[MO_nH_{2n-h}]^{(z-h)+}$, които, от своя страна, са в състояние да олигомеризират и полимеризират, правейки общата картина сложна за описание (Holovko, 1997; Holovko et al., 2005).

Склонността към хидролиза и степента на нейното протичане зависят от различни фактори: природа на метала, рН, степен на окисление, концентрация, присъствие на странични вещества и др. По правило металните йони с високи заряди и малки

радиуси хидролизират лесно, а стойността на *молното отношение на хидролиза* h нараства с увеличаване на рН. Добавки от странични комплексуващи вещества (напр. винена киселина, оксалова киселина, аскорбинова киселина и др.) могат да потиснат хидролизата и се използват за стабилизиране на разтворите на някои метали. Тяхната употреба обаче е свързана с друг тип странична реакция.

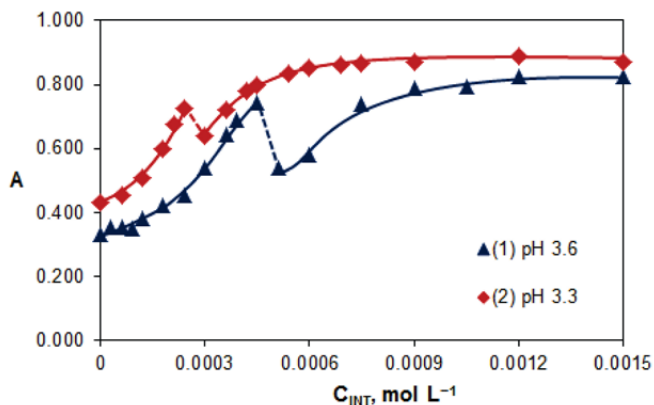
Според своето поведение във водни разтвори металните йони се класифицират в няколко групи⁷⁾: (i) метални йони, които не хидролизират: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} ; (ii) метални йони, образуващи анионни хидролизни форми: Nb(V) , Ta(V) , Mo(VI) , W(VI) , Re(VII) ; (iii) метални йони, образуващи т. нар. „-ил“ катиони: TiO^{2+} , $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Hf}_4(\text{OH})_8^{8+}$, VO^{2+} , UO_2^{2+} , NpO_2^+ , PuO_2^{2+} ; (iv) метални йони, които хидролизират при рН 0-1: Ce(IV) , Tl(III) , Pd(II) , Pt(II) ; (v) метални йони, които хидролизират при рН 1-3: Fe(III) , Cr(III) , Hg(II) , Ga(III) , In(III) , Sn(II) , Sc(III) , Al(III) , Th(IV) , Rh(III) ; (vi) метални йони, които хидролизират при рН 6-8: Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Zn(II) , Cd(II) .

Тази класификация е условна. Например V(V) може да бъде причислен към различни групи, защото мономерните му хидролизни форми могат да са катиони (VO_2^+), анионни (VO_3^- , HVO_4^{2-} , H_2VO_4^-) или неутрални ($\text{V(OH)}_5^?$, $\text{H}_3\text{VO}_4^?$) в зависимост от рН (Taylor & Staden, 1994).

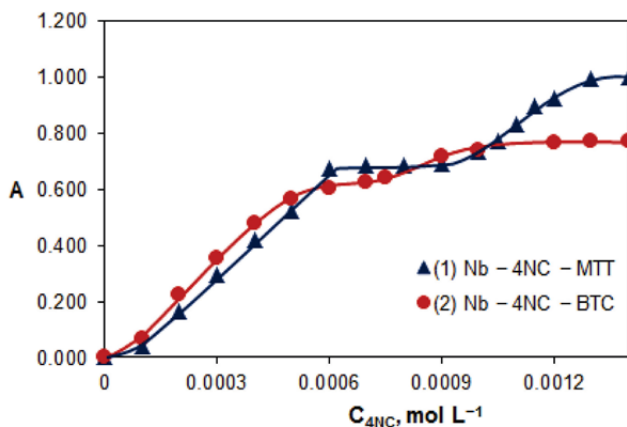
Окислително-редукционни процеси

Някои метали са склонни да променят степента си на окисление при екстракционните условия, а съвместното съществуване на различните валентни форми зависи от рН, окислително-редукционния потенциал и йонната сила на системата (Pyrzyńska, 2005). Известно е, че в екстракционната система V(V) – пирогалол (PG) – 2-(4-йодфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолиев хлорид (INT) – вода – n-бутанол се образуват комплекси на V(IV) и/или V(V) . При ниски концентрации на INT V(V) се редуцира от PG до V(IV) , образувайки екстрахируем хелат с излишъка от реактива, а при високи концентрации на INT V(V) запазва степента си на окисление, образувайки екстрахируем ЙАК: $(\text{INT}^+)_3[\text{VO}_2(\text{PG})_2]$ (Фиг. 1) (Gavazov et al., 2001).

Примери за окисление под действие на въздушния кислород на V(IV) до V(V) и на Co(II) до Co(III) в присъствие на 4-(2-пиридилазо)-резорцинол (PAR) и РЙА са описани в литературата (Gavazov et al., 2006a; Genç et al., 2010) и (Divarova et al., 2013; Gaikwad et al., 1991; Široki et al., 1975), респективно. В системите (Gavazov et al., 2006a; Genç et al., 2010) окислението може да се разглежда като нежелан страничен процес, водещ до ограничения във възможностите за специационен анализ на V(IV/V) , докато в системите с участие на Co то е желано, тъй като по-



Фиг.1. Криви на насищане с INT в системата V(V) – пироголол (PG) – INT – вода – n-бутанол при pH=3,6 (крива 1) и pH=3,3 (крива 2) (Gavazov et al., 2001). $C_{V(V)}=1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{PG}=3,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda=640 \text{ nm}$. При отсъствие на INT (или ниски концентрации на INT) V(V) се редуцира от PG до V(IV) и в бутанолната фаза се екстрахира хелатен комплекс с отношение V(IV):PG=1:1. При високи концентрации на INT V(V) е стабилен; екстрахира се ЙАК със състав V(V):PG:INT=1:2:3.



Фиг.2. Криви на насищане с 4-нитрокатехол (4NC) в системите Nb(V) – 4NC – 3-(4,5-диметил-2-тиазол)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиев бромид (МТТ) – вода – хлороформ (крива 1) и Nb(V) – 4NC – 3,3'-[3,3'-диметокси(1,1'-бифенил)-4,4'-диил]-бис[2,5-дифенил-2Н-тетразолиев хлорид] (ВТС) – вода – хлороформ (крива 2). Ходът на кривите е индикация за степенно комплексобразуване. При ниски концентрации на 4NC отношението 4NC-Nb(V) е 2:1, а при високи концентрации на 4NC – 3:1. (1) $C_{Nb(V)}=1,77 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{MTT}=3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda=410 \text{ nm}$ (Racheva et al., 2010). (2) $C_{Nb(V)}=1,77 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{BTC}=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda=415 \text{ nm}$ (Lekova et al., 2010).

лученият $[\text{Co}^{3+}(\text{PAR})_2]^-$ е по-стабилен и по-интензивно оцветен в сравнение със своя високоспинов аналог $[\text{Co}^{2+}(\text{PAR})_2]^{2-}$.

Степенно комплексообразване

Понякога в екстракционната система се образуват няколко различни комплексни йона, способни да асоциират с РЙА. Така например в системата $\text{Nb}(\text{V}) - 4\text{-нитрокатехол (4NC)} - 3\text{-}(4,5\text{-диметил-2-тиазол})\text{-}2,5\text{-дифенилтетразолиев бромид (МТТ)} - \text{вода} - \text{хлороформ}$ могат да се образуват $(\text{МТТ}^+)_2[\text{NbO}(\text{OH})(4\text{NC})_2]^{2-}$ или $(\text{МТТ}^+)_3[\text{NbO}(4\text{NC})_3]^{3-}$ (Racheva et al., 2010). Първият е стабилен при ниски концентрации на 4NC, а вторият – при високи концентрации на 4NC и МТТ. Когато има значителна разлика в концентрационните интервали на стабилност на различните екстрахирани форми в кривите на насищане се наблюдават характерни стъпала (Фиг. 2) (Lekova et al., 2010; Racheva et al., 2010).

Странични процеси с участие на РЙА

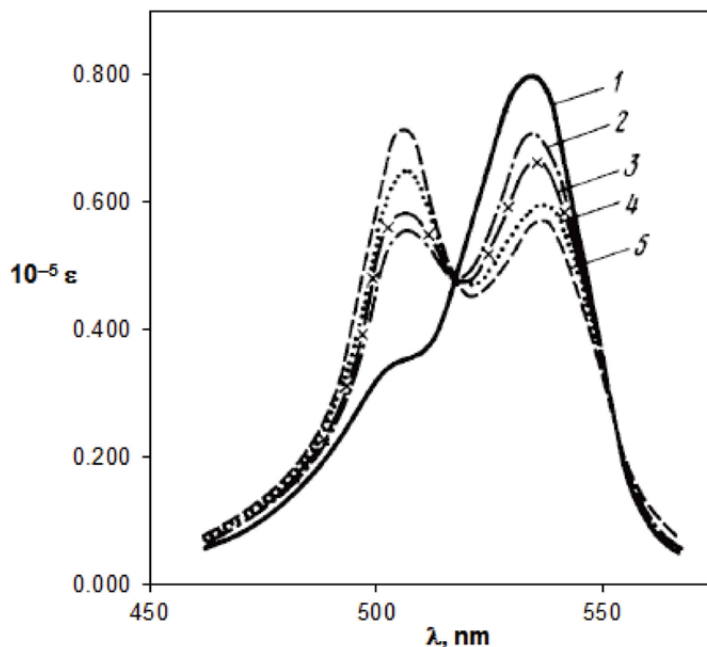
Агрегатизация на РЙА

Образуването и екстракцията на ЙАК зависят от състоянието на РЙА в разтвора. При концентрации на планарните РЙА над $10^{-2} - 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ като правило се наблюдава агрегатизация, чиято природа (степен и структура) зависи от природата на разтворителя и температурата. Основните багрила агрегатизират много ефективно във вода и в смеси от полярни и неполярни разтворители, което се отразява както на реакционната им способност, така и на спектралните характеристики. Най-типични са следните три типа промени в абсорбционните спектри на такива РЙА (Yuzhakov, 1979): (I) Образуване на тясна ивица (цианинови багрила); (II) Понижаване на абсорбцията; (III) Разцепване на абсорбционната ивица на два или повече компонента (ксантенови багрила, акридинови съединения и др.).

На Фиг. 3 е показана серия от спектри на Родамин 6G в смес от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CCl_4 . Може да се проследи как с увеличаване на концентрацията на багрилото (от 1.0×10^{-4} до $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) абсорбционната ивица се разцепва на две и моларната абсорбируемост при λ_{max} намалява. Ето защо при употребата на основни багрила е важно да се използват достатъчно разреждени разтвори (Пилипенко & Тананайко, 1983).

Протониране/депротониране на РЙА

Някои РЙА предоставят асоцииращи йони в широки рН граници, докато други изискват протониране и са приложими само в кисела среда (напр. амини), а трети се оказват неефективни при много висока киселинност (Пилипенко & Тананайко, 1983). За избягване на нежелани странични реакции от типа протониране/депро-



Фиг.3. Абсорбционни спектри на разтвори на родамин 6G в смес от етанол и тетрахло-рометан като функция на концентрацията: 1) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; 2) $6,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; 3) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 4) $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 5) $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Yuzhakov, 1979).

тониране трябва да се познават киселинно-основните свойства на използваните РЙА и рН-областта в която те са най-ефективни.

Деструкция на РЙА

Някои РЙА са нестабилни при определени условия. Например тетразолиевите соли са светлочувствителни и разтворите им трябва да се съхраняват на тъмно. Освен това в алкалната област ($\text{pH} > 10$) те се редуцират до цветни формазани (Daniel, 2002; Гавазов et al., 2007). В някои случаи това свойство е желано, тъй като позволява спектрофотометрично определяне във видимата област на елементи и йони, екстрахирани под формата на ЙАК, поглъщащи в УВ-област (Гавазов et al., 2007).

Конкуренция между комплексни противойони

Известно е, че ЙАК от типа $(\text{T}^{n+})_{2n}[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$, където T^{n+} е моно- или дитетразолиев катион, са по-стабилни от своите по-интензивно оцветени кобалтови анализи

$(T^{n+})_{2/n}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Следователно при недостиг на T^{n+} в разтвори, съдържащи $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$, преимуществено ще се екстрахират $(T^{n+})_{2/n}[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$, а оцветяването на органичния екстракт при 630 nm (където поглъща $(T^{n+})_{2/n}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$) ще намалява с увеличаване на концентрацията на $\text{Zn}(\text{II})$ в изследвания разтвор (Alexandrov & Kamburova, 1976; Kamburova, 1993b; Гавазов et al., 2007).

Образуване на екстрахируеми съединения с компоненти на екстракционната система

Често РЙА образуват екстрахируеми солеобразни съединения с хелатообразуващия реактив, с компоненти на буферния разтвор или с други вещества от екстракционната система, които могат да повишат абсорбцията на празната проба, да понижат контрастността на цветната реакция, да деформират спектрите или да повлияят на хода на кривите на насищане, затруднявайки по този начин определянето на състава и стабилността на ЙАК. Примери за такива съединения са описаните от Marić и Široki соли в системите азопроизводно на резорцина {4-(2-пиридилазо)-резорцинол, 4-(2-тиазолилазо)-резорцинол}, ониева сол {тетрафениларсониев хлорид, тетрафенилфосфониев хлорид}, вода и хлороформ (Marić & Široki, 1996). За съжаление, добре изучените съединения от този тип са малко.

Други странични процеси

Агрегатизация на ЙАК в органичната фаза

Екстрахираните комплекси могат да димеризират и полимеризират в органичната фаза. Например в системата $\text{Fe}(\text{III})$ – 4-(2-пиридилазо)-резорцинол – бензилдиметилтетрадециламониев хлорид – вода – хлороформ е наблюдавана интензивна агрегатизация при умерени и високи концентрации на екстрахируения комплекс в органичната фаза ($C_{\text{ЙАК}} > 6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) (Hoshino & Yotsuyanagi, 1984).

Екстракция на неутрални хелати

В някои случаи се създават благоприятни условия за съществуване на електронеутрални хелати $[\text{Chel}]^0$, които се екстрахират наред с ЙАК. (Gavazov et al., 2000a; Gavazov et al., 2001; Hoshino & Yotsuyanagi, 1984). Когато абсорбционните ивици на ЙАК и $[\text{Chel}]^0$ се припокриват, абсорбцията на екстракта е над нула при $S_{\text{РЙА}}=0$ (Фиг. 1).

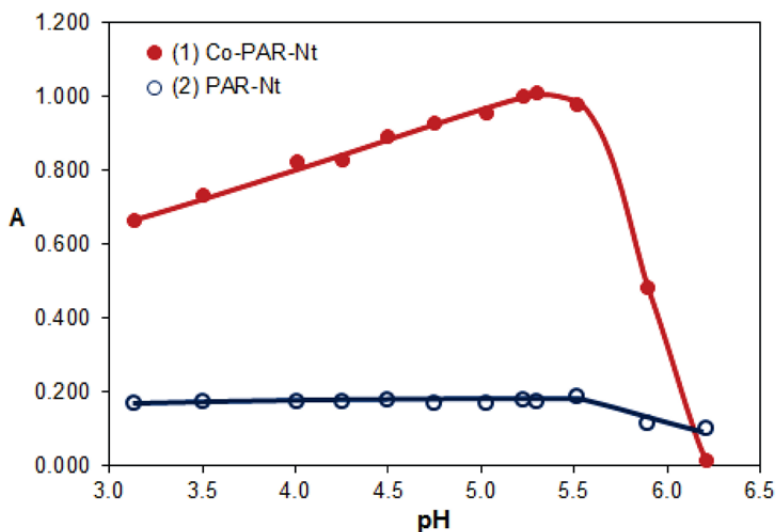
Протониране на хелатообразуващия реактив

Киселинността на средата е от особена важност при образуването на ЙАК, когато хелатообразуващият реактив се нуждае от депротониране, а РЙА – от про-

тониране. Така например в екстракционната система Co(II,III) – 4-(2-пиридилазо)-резорцинол (PAR) – нитрон (Nt) – вода – хлороформ е необходимо поддържането на рН в тесен интервал ($pH_{opt}=5,2-5,4$; Фиг. 4). При по-ниски рН-стойности PAR се намира в протонирана форма и е малко активен хелатообразуващ и екстракционен реактив; при по-високи рН-стойности Nt преминава в неутралната си форма и не е способен да образува ЙАК. Тъй като втората тенденция е по-съществена за образуването и екстракцията на $(NtH^+)[Co(PAR)_2]$, десният склон на рН-кривата е по-стръмен⁸⁾ (Фиг. 4).

Каталитични процеси

Възможно е в екстракционната система да протекат каталитични процеси, влияещи на стабилността на оцветяването във времето. Така например в спектри на екстракти на ванадий с о-дифеноли (катехол, 3-метилкатехол, пирогалол) и катионни реактиви (четвъртични амониеви соли, антипирин и др.) се появява допълнителна мощна спектрална ивица, увеличаваща интензитета си с времето. Установено е, че тази ивица не се дължи на комплексобразуване, а на окислително полимеризиране на о-дифенолния реактив, катализирано от ЙАК и/или от I^- (Nardillo & Catoggio, 1975).



Фиг.4. Зависимост на абсорбцията на екстракти на Co-PAR-Nt (крива 1) и PAR-Nt (крива 2) от рН.⁸⁾ $C_{Co}=1,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{PAR} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{Nt} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda=520 \text{ nm}$, $l=1 \text{ cm}$

Конверсия на ЙАК в смесенолиганден комплекс

Някои РЙА (напр. производни на пиразолонa) могат да образуват два типа комплекси – ЙАК и смесенолигандни комплекси. Понякога промяната на работните условия е в състояние да предизвика преход от едната форма в другата (Пилипенко & Тананайко, 1983).

Присъствие на странични йони и реактиви

Присъствието на странични йони и реактиви може да повлияе негативно на образуването на комплексния йон, на асоциацията между K^{x+} и A^{y-} , на екстракцията или на резултатите от спектрофотометрирането. Ако бъде установено, че определени йони пречат, те трябва да бъдат маскирани или отделени. В някои случаи се оказва възможно намирането на условия, при които пречещото действие е пренебрежимо малко.

Определяне на състава на ЙАК

За определяне на състава на ЙАК се използват различни методи, всеки от които се характеризира с набор от предимства и недостатъци (Булатов & Калинин, 1972). Тъй като съвместното прилагане на някои от тях може да доведе до противоречиви заключения, е важно експериментаторът да познава природата на изучаваната система и теорията на използваните методи. Така в процеса на работа той ще съумее да се ориентира правилно в получените резултати, да прецени кои от методите са надеждни в конкретния случай и има ли нужда от допълнителни експерименти за потвърждаване на намерения състав.

Нека да разгледаме един ЙАК, който се състои от комплексен йон ($[ML_n]^{y-}$ или $[ML_n]^{x+}$) и противойон (K^{x+} или A^{y-} респ.), получен от РЙА. Когато стабилността на връзките комплексобразувател–лиганд ($M-L$) и комплексен йон – противойон е сравнима и липсват индикации за степенно комплексобразуване, удобен за характеризирането на тройния комплекс е т. нар. *метод на тройната диаграма* (Бабко, 1955; Пилипенко & Тананайко, 1983). По-често обаче комплексният йон е стабилен, а асоциатът – нестабилен. Когато разликата в стабилността на връзките е значителна, е по-добре изучаването на състава да бъде извършено в два етапа: (а) определяне на молното отношение $M:L$ при постоянна (оптимална) концентрация на РЙА; (б) определяне на молното отношение $M:РЙА$ при постоянна (оптимална) концентрация на L .

От практическа гледна точка е удобно методите за определяне на състава да се класифицират по няколко основни показателя: 1) приложимост при стабилни/нестабилни връзки; 2) приложимост при степенно комплексобразуване; 3) приложимост за структурни единици от типа M_mL_n ($m>1$); 4) постановка на експеримента.

Приложимост при стабилни/нестабилни връзки

За изучаването на стабилни комплекси обикновено се използват *методът на изомолните серии* (Job, 1928; Ostromisslensky, 1911; Комарь, 1957), *методът на насищането* (Yoe & Jones, 1944), *методът на отношенията между наклоните* (Harvey & Manning, 1950) и *методът на изобестичната точка* (Asmus et al., 1963). Подходящи за изучаването на нестабилни комплекси са *методът на Bent & French* (1941), *методът на правата линия* (Asmus, 1960; Holme & Langmyhr, 1966) и *методът на изместване на равновесието* (Diehl & Lindstrom, 1959; Zhiming et al., 1997; Булатов & Калинин, 1972).

Понякога е трудно да се постави граница между методите в двете групи. Така например *методът на изместване на равновесието* често е приложим и при изучаването на стабилни комплекси, а *методът на изомолните серии* – при изучаването на нестабилни комплекси. *Методът на метода на относителния добив на Старик и Барбанель* се счита за универсален в това отношение (Барбанель, 1964; Булатов & Калинин 1972). При него липсват ограничения, свързани със стабилността на връзката.

Приложимост при степенно комплексообразуване

В случаи на степенно комплексообразуване най-полезен е *методът на изместване на равновесието* (Diehl & Lindstrom, 1959; Булатов & Калинин, 1972). Когато концентрационните интервали на съществуване на различните комплексни форми са значителни, някои от споменатите по-горе методи също могат да се използват успешно.

Приложимост за структурни единици от типа M_mL_n ($m > 1$)

Някои от методите за разработени за равновесия от типа $M + nL = ML_n$ (I), а други – за равновесия от типа $mM + nL = M_mL_n$ (II). Към първата група спадат *методът на правата линия* (Asmus, 1960), *методът на изобестичната точка* (Asmus et al., 1963) и *методът на Bent & French* (1941), а към втората – *методът на отношенията между наклоните* (Harvey & Manning, 1950), *методът на относителния добив* (Барбанель, 1964) и *методът на изместване на равновесието* (Булатов & Калинин, 1972). Трябва да се отбележи, че някои от методите за равновесия от тип I впоследствие са адаптирани към равновесия от тип II. Такива са *методът на изместване на равновесието (mobile equilibrium method)* (Zhiming et al., 1997) и *методът на Holme-Langmyhr* (1966).

Постановка на експеримента

По този показател методите могат да бъдат разделени в три групи: (1) *Методи, базирани на серия от изомолни разтвори* – такива са *методът на изомолните*

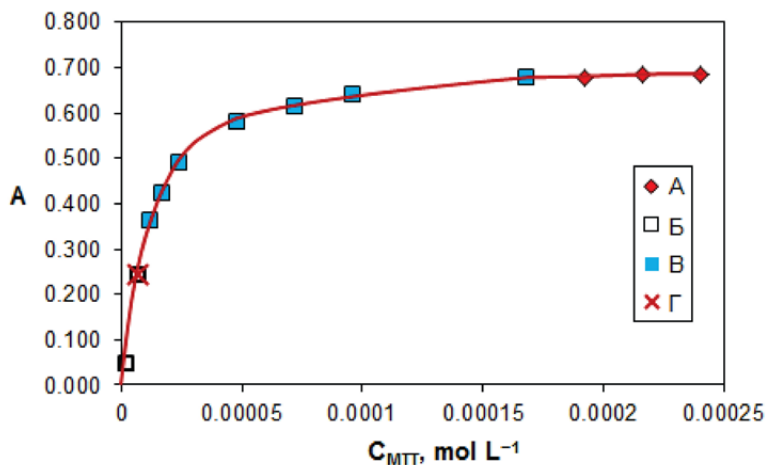
серии (Job 1928; Ostromisslensky 1911; Комарь 1957), *методът на тройната диаграма* (Бабко, 1955) и *методът на изобестичната точка* (Asmus et al., 1963); (2) *Методи базирани на две серии от експерименти* – в първата серия се мени концентрацията на единия компонент (напр. L), а концентрацията на другия компонент е константа (напр. $C_M = \text{const}$). Във втората серия местата се разменят (мени се C_M при $C_L = \text{const}$). Тук спадат *методът на отношенията между наклоните* (Harvey & Manning, 1950) и *методът на относителния добив* (Барбанелъ, 1964); (3) *Методи, базирани на кривата на насищане* – при тази група методи се строи крива на насищане с реактива (L или РЙА) при $C_M = \text{const}$. Тук спадат *методът на насищането* (Yoe & Jones, 1944), *методът на Бент и Френч* (1941), *методът на правата линия* (Asmus, 1960; Holme & Langmyhr, 1966), *методът на изместване на равновесието* (Zhiming et al. 1997; Булатов & Калинин 1972) и *методът на коригираната крива* (Gavazov et al., 2001). Трябва да се отбележи, че използването на тези методи е примамливо по няколко причини: а) определянето на състава може да се съчетае с намирането на оптимална концентрация на реактива; б) определянето на състава може да се съчетае с определяне на стабилността на ЙАК; в) получените експериментални данни лесно се поддават на компютърна обработка⁹⁾; г) количеството на вложения труд, реактиви и време е най-малко, особено ако се отчетат предимствата, описани по-горе.

Определяне на асоциационната константа по данни от кривата на насищане

Асоциационната константа K_A на ЙАК може лесно да се определи по кривата на насищане с РЙА. За съжаление, получените резултати може да не са достатъчно коректни, тъй като всеки от страничните процеси, разгледани по-горе, може да повлияе на нейния ход. Затова е желателно съвместното използване на няколко независими метода. При получаване на статистически неразличими стойности може да се заключи, че K_A е определена надеждно, а страничните процеси са пренебрежими.

На Фиг. 5 е показана кривата на насищане с МТТ в екстракционната система Ga(III)-PAR-МТТ-вода-хлороформ (Stojnova & Gavazov, 2012). От практическа гледна точка експерименталните точки в нея могат да бъдат разделени на няколко групи (Фиг. 5): (I) точки от платото (A_{max}); (II) точки до платото (A_i); (III) точки с абсорбция $A_i > \frac{1}{2} A_{\text{max}}$; (IV) точка, при която $C_{\text{РЙА}}$ и C_M са в стехиометрични количества (в случая $C_{\text{РЙА}} = C_M$, защото съставът на комплекса е 1:1 ($\text{MTT}^+ : [\text{Ga}(\text{PAR})_2]^-$)).

Асоциационната константа на обсъждания ЙАК – $(\text{MTT})^+[\text{Ga}(\text{PAR})_2]^-$, е определена по няколко метода, използващи различни точки от кривата на насищане: (1) *Метод на изместване на равновесието* (Zhiming et al., 1997) – за целта са използ-



Фиг.5. Крива на насищане с 3-(4,5-диметил-2-тиазол)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиев бромид (МТТ) в системата Ga(III) – 4-(2-пиридилазо)-резорцинол – МТТ – вода – хлороформ (Stojnova & Gavazov, 2012). $C_{\text{Ga(III)}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{PAR}} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$, $\lambda = 515 \text{ nm}$, $l = 1$

вани точки от групите А и Б. Получената стойност е $\text{Log } K_A = 5.10 \pm 0.07$; (2) *Метод на Holme-Langmyhr*. Методът борави с точките от група В (Holme & Langmyhr 1966). Получената стойност е $\text{Log } K_A = 5.16 \pm 0.04$; (3) *Метод на Harvey-Manning* (1950) – използвани са точка Г ($C_{\text{MTT}} = C_{\text{Ga}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) и точките от група А. Получената стойност е $\text{Log } K_A = 5.07 \pm 0.06$.

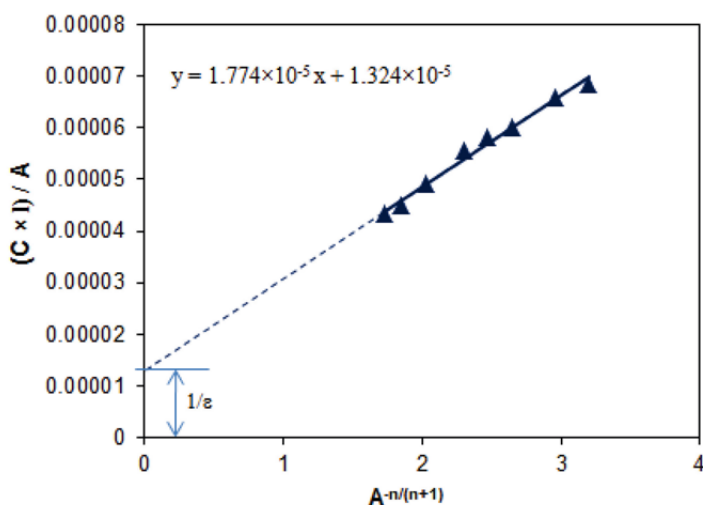
Може да се счита, че асоциационната константа в посочения пример е надеждно определена, тъй като получените резултати по трите метода са статистически неразличими.

В случай че намерените стойности за K_A се различават съществено, експериментаторът е длъжен да потърси евентуални грешки в експеримента и/или изчисленията. Ако резултатите по два от методите са статистически неразличими (например по *метода на изместване на равновесието* и *метода на Holme-Langmyhr*), а този по третия метод – различим, последният може да се пренебрегне в крайните заключения (Gavazov et al., 2012; Stojnova et al., 2012). Не трябва да се забравя, че *методът на Harvey-Manning* дава точкова оценка на стабилността (точка Г) и много лесно може да се повлияе от наличието на странични процеси или нестехеометричност на концентрациите на компонентите на ЙАК. Ако експериментаторът не е сигурен на кой от резултатите да повярва, той може да разшири обхвата на експерименталните изследвания, прилагайки методи, описани в следващия раздел.

Други методи за определяне на K_A . Определяне на K_{ex} и K_D

Метод на Комар-Толмачев

Това е универсален графичен метод, използван често за определяне на K_A и истинската моларна абсорбируемост (ϵ) на ЙАК (Булатов & Калинин, 1972). Прилагането му изисква съставът на ЙАК да бъде определен предварително по независим(и) метод(и). След това се приготвят серия от разтвори с различни концентрации, но така, че стехиометричното отношение n да се спазва. Получаването на близки стойности за истинската моларна абсорбируемост ($\epsilon=1/b$, където b е отрязък от ординатата на получената права, Фиг. 6) и привидната моларна абсорбируемост ($\epsilon'=A/Cl$, където A е светлинната абсорбция, C – концентрацията, а l – оптичният път) е индикация за отсъствието на сериозни странични процеси.

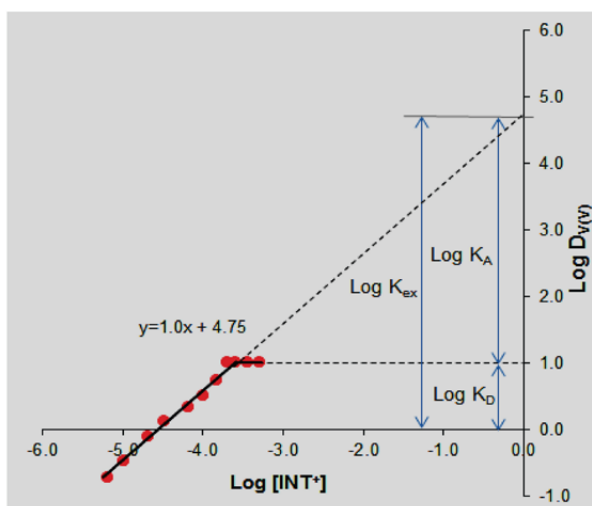


Фиг. 6. Метод на Комар-Толмачев, приложен за определяне на K_A и ϵ на ЙАК между $[\text{In}(\text{OH})_3(\text{PAR})_2]^{4+}$ и неотетразолиев катион (NT^{2+}). $C_{\text{PAR}} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=8,5$, $\lambda=515 \text{ nm}$, $l=1$, $n=2$ ($C_{\text{NT}} = 2C_{\text{In}}$) (Stefanova et al., 2012). K_A и ϵ се изчисляват от уравнението на получената права $y=ax+b$ по формулите $K_A=b(l/n)^n/a^{(n+1)}$ и $\epsilon=1/b$. Намерени са следните стойности: $\text{Log } K_A=8,8$; $\epsilon=7,6 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Химичен модел

Този метод е разработен за ЙАК със състав 1:1 ($K^{x+}A^{x-}$) и позволява едновременното определяне на три равновесни константи: K_A , K_D и K_{ex} (Alexandrov et al., 1976). Той се базира на уравнението $\text{Log } D_K = \text{Log}(K_D K_A) + \text{Log}[A]$, където D_K е коефициентът на разпределение на K^{x+} (или на A^{x-}), а $[A]$ е равновесната концентрация на A^{x-} (или на K^{x+}). Това е уравнение на права ($y=ax+b$; $a=1$), което се

представя графично в координати $\text{Log}D_K / \text{Log}[A]$, както е показано на Фиг. 7. D_K може да бъде определен по различни методи: радиометричен (Alexandrov et al., 1976), спектрофотометричен (Kamburova, 1994; Simeonova et al., 2006), атомно-абсорбционен (Bashammakh & El-Shahawi, 2010), а константите K_{ex} , K_A и K_D се намират като отрязъци от ординатата (Фиг. 7). Когато съставът на ЙАК е различен от 1:1 ($a \neq 1$), коректни данни могат да се получат само за K_D и a . В такъв случай е препоръчително *моделът* да се съчетае с независим метод за определяне на K_{ex} {например с този на Likussar & Boltz (1971)}. Тогава чрез използване на уравнение (8) може да се намери и стойността на K_A .

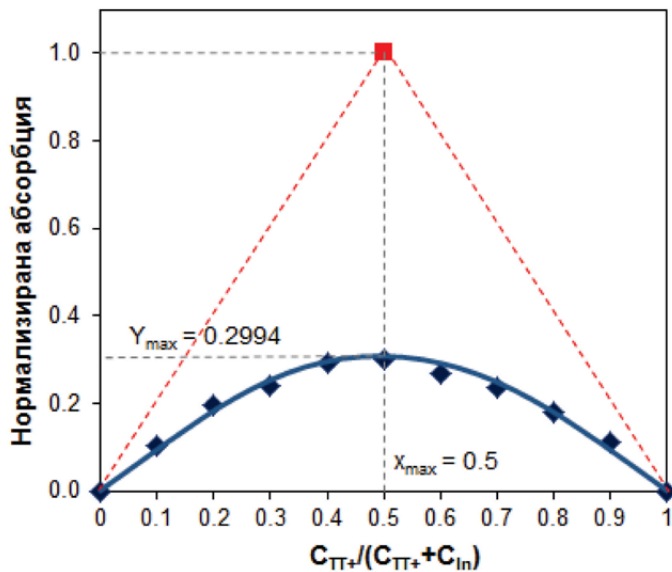


Фиг. 7. Екстракционно-спектрофотометрично изследване на системата V(V) – 2,3-дихидрокси нафталин (DHN) – 2-(4-йодофенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенилтетразолиев хлорид (INT) – вода – хлороформ (Simeonova et al., 2006) по *химичния модел* (Alexandrov et al., 1976). $C_{V(V)}=4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{DHN}}=1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,75$, $\lambda=340 \text{ nm}$, $l=1$. За равновесните константи са получени следните стойности: $K_{\text{ex}}=4,75$, $K_D=1,03$, $K_A=3,72$. Молното отношение на компонентите на ЙАК (INT^+ и $[\text{VO}(\text{DHN})_2^-]$) е 1:1 ($\text{tg}\alpha=1,0$)

Метод на Likussar & Boltz

Ако съставът на ЙАК е определен по *метода на изомоларните серии*, логичната следваща стъпка в изучаването на екстракционната система е определянето на K_{ex} по метода на Likussar-Boltz (1971). Това е метод, разработен на база на концепцията за „*нормализирана абсорбция*“ (Momoki et al., 1969), при който приближения не

са необходими. За определянето на K_{ex} се използва максимумът на изомоларната диаграма (x_{max}), отчетен по нормализирана абсорбционна скала (Y_{max}), построена на базата на експеримент, извършен с висока (оптимална) концентрация на РЙА (Фиг. 8). Изчисленията са извършват по уравнение, зависещо от състава на ЙАК (Таблица 3). Счита се, че получените резултати са достоверни, когато: а) липсват индикации за степенно комплексообразуване (в експерименталната крива не се забелязват локални минимума); б) ЙАК е достатъчно стабилен ($Y_{max} > 0,2$); в) съставът не е 2:2; г) параметърът k е избран така, че реалната абсорбция, съответстваща на Y_{max} , да е в областта, в която законът на Бееер се спазва.



Фиг. 8. Екстракционно-спектрофотометрично определяне на K_{ex} в системата $In(III) - PAR - TTC - вода - хлороформ$ (Toncheva et al., 2011) по метода на Likussar & Boltz (1971). $k = C_{In(III)} + C_{TTC} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{PAR} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 8,5$, $\lambda = 520 \text{ nm}$, $l = 1$. Молното отношение на компонентите на ЙАК (Tt^+ и $[In(PAR)_2]^-$) е 1:1 ($x_{max} = 0,5$). $\log K_{ex} = 0,301 - \log k + \log y_{max} - 2 \log(1 - y_{max}) = 4,39$

Методи на разреждането

Тези методи (Galan et al., 1980; García et al., 1979; Martinez-Vidal et al., 1992; Nevado et al., 1981) се основават на изучаване на ефекта на разреждането върху степента на дисоциация на комплекса. Те дават възможност за графично опреде-

Таблица 3. Уравнения за изчисляване на условните екстракционни константи K_{ex} по метода на Likussar & Boltz (1971). k е постоянната сума от концентрациите на компонентите на ЙАК в изомоларната серия ($k = C_K + C_A$)

$K_n A_m$		$x_{max} = n/(m+n)$	$\text{Log } K_{ex} =$
n	m		
1	4	0,2	$= 0,3876 - 4 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 5 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
1	3	0,25	$= 0,375 - 3 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 4 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
1	2	0,33(3)	$= 0,3522 - 2 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 3 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
2	3	0,40	$= 0,7625 - 4 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 5 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
1	1	0,50	$= 0,301 - \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 2 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
3	2	0,60	$= 0,7625 - 4 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 5 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
2	1	0,66(6)	$= 0,3522 - 2 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 3 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
3	1	0,75	$= 0,375 - 3 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 4 \times \text{Log}(1 - y_{max})$
4	1	0,80	$= 0,3876 - 4 \times \text{Log } k + \text{Log } y_{max} - 5 \times \text{Log}(1 - y_{max})$

ляне на K_{ex} . С тяхна помощ може да се намери отговор на въпроса „ KA или K_2A_2 ?“ (Galan et al., 1980; García et al., 1979; Nevado et al., 1981), който е „препъни камък“ на разгледания по-горе метод на Likussar-Boltz (1971).¹⁰⁾

БЕЛЕЖКИ

1. В английската версия на Уикипедия (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ion-association>) под *троен йонноасоцииран комплекс* се разбира „комплекс, съставен от три различни асоцииращи химични форми“. Като пример обаче се цитира литературен източник, в който е описана йонна двойка (Alexandrov & Kostova, 1984), състояща се от 4 съставни части: трифенилтетразолиев катион (TT^+) и анионен комплекс на Nb(V): $[NbO(PuC)_2]^-$ (където PuC е съкращение от пирокатехол).
2. В разтворители с висока полярност стойността на D може да бъде намалена чрез прибавяне на големи количества соли. Присъствието на такива соли обаче може да попречи на асоциацията на основните компоненти на реакцията. Ето защо поддържането на постоянна йонна сила при изследване на ЙАК се прилага рядко (Пилипенко & Тананайко, 1983).
3. Терминът *реактив за йонна асоциация (ion-association reagent)* се появява за пръв път в (Sandell & Onishi, 1978), замествайки по-частния термин *реактив за йонни двойки (ion-pair reagent)*. Последният е правилно да се използва само за реактиви, чиито йони са способни да образуват асоциати от типа KA^0 .
4. За да се прецени екстракционният потенциал на даден органичен разтворител в изследваната система, трябва да се направи сравнение между стойностите на *параметъра*

- на разтворимост δ за разтворителя ($\delta_{р-л}$), ЙАК ($\delta_{ЙАК}$) и страничните вещества ($\delta_{стр.}$). За оптимална се счита екстракция, при която стойностите на $\delta_{р-л}$ и $\delta_{ЙАК}$ са близки, но съществено различаващи се от $\delta_{стр.}$. Определянето на $\delta_{р-л}$ не е проблем, но $\delta_{ЙАК}$ и $\delta_{стр.}$ се намират трудно и по косвени методи. Затова най-често се практикува експерименталното намиране на подходящ разтворител по метода „проба–грешка“. В случай че този разтворител е неприемлив (например от екологична или медицинска гледна точка), той лесно може да се замени с подходяща смес, притежаваща близка стойност на $\delta_{р-л}$.
- Често при екстракционните изследвания се внася радиоактивен изотоп в системата с цел радиометрично определяне на коефициента на разпределение.
 - Lofstrom-Engdahl, E., Aneheim, E., Ekberg, C., Foreman, M. & Skarnemark, G. (2010). Diluent effects in solvent extraction. Proceedings of the First ACSEPT International Workshop, Lisbon, Portugal, <http://www.acsept.org/AIWOProc/AIWO1-PR15-Lofstrom.pdf>
 - Torapava, N. (2011). *Hydration, Solvation and Hydrolysis of Multicharged Metal Ions*. PhD thesis, Uppsala: Swedish University of Agricultural Sciences, http://pub.epsilon.slu.se/8299/1/torapava_n_110826.pdf
 - Racheva, P., Gavazov, K., Lekova, V. & Dimitrov, A. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing cobalt(II), 4-(2-pyridylazo)resorcinol and nitron (submitted).
 - Създаден е пакет програми (платформа MS Excel), позволяващ характеризирането на ЙАК и екстракционно-хромогенните системи, в които те участват (Гавазов, 2006–2013, непубликувани резултати). Пакетът се състои от следните модули: Модул А (Определяне на състав): 1) метод на насищането; 2) метод на Бент и Френч; 3) метод на изместване на равновесието; 4) метод на Асмус; Модул Б (Определяне на състав и стабилност): метод на изместване на равновесието (Zhiming et al., 1997); Модул В (Определяне на стабилност): 1) метод на Holme-Langmyhr (1966); 2) метод на Комар-Толмачев (Булатов & Калинин, 1972, с. 205); 3) метод на Harvey-Manning за ЙАК комплекси от типа K^+A^- (Harvey & Manning, 1950), $(K^+)_2(A^{2-})$ и $(K^{2+})(A^-)_2$; Модул Г (Определяне на състав и екстракционна константа): метод на Likussar & Boltz (1971); Модул Д (Определяне на състав, K_A , K_D и K_{ex}): „химичен модел“ (Alexandrov et al., 1976).
 - Ценна информация, свързана с някои изчислителни, теоретични и практически аспекти на определянето на стехиометрия и равновесни константи, може да се намери в трудовете с обзорен характер (Bosque-Sendra et al., 2003; Gans et al., 1996; McBryde, 1974; Булатов & Калинин, 1972).

ЛИТЕРАТУРА

- Александров, С. (1995). *Методи за разтваряне, разделяне и концентриране в аналитичната химия*. София: Народна култура.
- Бабко, А.К. (1955). *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*. Киев: АН УССР.
- Барбанель, Ю.А. (1964). Диаграма относителного выхода реакции как средство физико-химического анализа растворов. *Ж. Неорг. Химии*, 9, 437–446.

- Булатов, М.И. & Калинин, И.П. (1972). *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. Ленинград: Химия.
- Гавазов, К., Димитров, А. & Лекова, В. (2007). Применение тетразолиевых солей в неорганическом анализе. *Успехи химии*, 76, 187–198.
- Комарь, Н.П. (1957). Ионные равновесия. Их спектрофотометрическое исследование и применение в аналитической химии. *Труды химического факультета и научно-исследовательского института химии ХГУ*, 18, 117–142.
- Марченко, З. & Бальцежак, М. (2007). *Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе*. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний.
- Пилипенко, А.Т. & Тананайко, М.М. (1983). *Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии*. Москва: Химия.
- Alexandrov, A., Budevski, O. & Dimitrov, A. (1976). Investigation of the extraction equilibrium of ternary ion-association complex of thallium(III) with iodo-nitro-tetrazolium chloride. *J. Radioanal. Chem.*, 29, 243–250.
- Alexandrov, A. & Kamburova, M. (1976). Bestimmung von Zink in Cadmium mit Neotetrazoliumchlorid. *Mikrochim Acta [Wien]*, 66, 61–70.
- Alexandrov, A. & Kostova, S. (1984). Extraction-spectrophotometric and radiometric investigation of the ternary ion-association complex of niobium(V) with pyrocatechol and triphenyl-tetrazolium chloride. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 83, 247–255.
- Asmus, E. (1960). Eine neue Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung schwacher Komplexe. *Fresenius Z. anal. Chem.*, 178, 104–116.
- Asmus, E., Bull, A. & Wollsdorf, F. (1963). Die Methode des isosbestischen Punktes zur Ermittlung von Komplexzusammensetzungen. *Z. Anal. Chem.*, 193(2), 81–85.
- Barton, A.F.M. (1991). *CRC handbook of solubility: parameters and other cohesion parameters*. Boca Raton: CRC.
- Bashammakh, A.S. & El-Shahawi, M.S. (2010). Extraction equilibrium and simple extractive spectrophotometric determination of gold (I& III) in water using the ion - pairing amiloride hydrochloride. *Int. J. Chem.*, 2, 155–163.
- Bazel', Y. & Andruch, V. (2006). Spektrofotometrické metódy stanovenia prvkov zásaditými farbivami – súčasný stav a trendy. *Chem. Listy*, 100, 784–789.
- Bent, H.E. & French, C.L. (1941). The structure of ferric thiocyanate and its dissociation in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 568–572.
- Bjerrum, N. (1926). Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei Mittleren Assoziationsgraden. *Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-Fys. Med.*, 7(9), 1–48.
- Bosque-Sendra, J.M., Almansa-Lopez, E., Garcia-Campana, M. & Cuadros-Rodriguez, L. (2003). Data analysis in the determination of stoichiometries and stability constants of complexes. *Anal. Sci.*, 19, 1431–1439.

- Cartailler, T., Turq, P., Blum, L. & Condamine, N. (1992). Thermodynamics of ion association in the mean spherical approximation. *J. Phys. Chem.*, *96*, 6766–6772.
- Genç, F., Gavazov, K.B. & Türkyilmaz, M. (2010). Ternary complexes of vanadium(IV) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) and ditetrazolium chlorides (DTC). *Cent. Eur. J. Chem.*, *8*, 461–467.
- Daniel, D.S. (2002). The chemistry of tetrazolium salts (pp. 207-296). In: Muthyala, R. (Ed.). *Chemistry and applications of leuco dyes*. New York: Kluwer.
- Denison, J.T. & Ramsey, J.B. (1955). The free energy, enthalpy and entropy of dissociation of some perchlorates in ethylene chloride and ethylidene chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, *77*, 2615–2621.
- Diehl, H. & Lindstrom, F. (1959). Eriochrome Black T and its calcium and magnesium derivatives. *Anal. Chem.*, *31*, 414–418.
- Divarova, V.V., Gavazov, K.B., Lekova, V.D. & Dimitrov, A.N. (2013). c. *Chemija* [in press].
- Freiser, H. (1969). Relevance of solubility parameter in ion association systems. *Anal. Chem.*, *41*, 1354–1355.
- Fuoss, R.M. (1958). Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions. *J. Am. Chem. Soc.*, *80*, 5059–5061.
- Gaikwad, A.G., Noguch, H. & Yoshio, M. (1991). Solvent dicyclohexyl-18-crown-6 complex. *Anal. Lett.*, *24*, 1625–1641.
- Galan, T.R., Ramirez, A.A. & Ceba, M.R. (1980). A new spectrophotometric method for differentiating mononuclear and polynuclear complexes and for determining their extraction constants. *Talanta*, *27*, 545–547.
- Gans, P., Sabatini, A. & Vacca, A. (1996). Investigation of equilibria in solution: determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs. *Talanta*, *43*, 1739–1753.
- García, D.V.G., Ramírez, A.A. & Ceba, M.R. (1979). A new graphic method for differentiating mononuclear and polynuclear complexes and for determining their stability constants. *Talanta*, *26*, 215–218.
- Gavazov, K.B. (2012). Nitroderivatives of catechol: from synthesis to application. *Acta Chim. Slov.*, *59*, 1–17.
- Gavazov, K.B., Lekova, V.D. & Patronov, G.I. (2006a). A ternary complex of vanadium(V) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and thiazolil blue and its application. *Acta Chim. Slov.*, *53*, 506–511.
- Gavazov, K., Lekova, V., Patronov, G. & Türkyilmaz, M. (2006b). Extractive-spectrophotometric determination of vanadium(IV/V) in catalysts using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium violet. *Chem. Anal. (Warsaw)*, *51*, 221–227.

- Gavazov, K.B., Simeonova, Z. & Alexandrov, A. (2000). Extraction spectrophotometric determination of vanadium in natural waters and aluminium alloys using pyridyl azo resorcinol (PAR) and iodo-nitro-tetrazolium chloride (INT). *Talanta*, 52, 539–544.
- Gavazov, K., Simeonova, Z. & Alexandrov, A. (2001). Extraction -spectrophotometric study of the system vanadium(V) – pyrogallol – iodinitrotetrazolium chloride – water – n-butanol. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 46, 494–498.
- Gavazov, K.B., Stojnova, K.T., Stefanova, T.S., Toncheva, G.K., Lekova, V.D. & Dimitrov, A.N. (2012). Liquid-liquid extraction and spectrophotometric characterization of some new ternary ion-association complexes of gallium(III) and indium(III). *Chemija*, 23(4), 278–285.
- Hansen, C.M. (2004). 50 years with solubility parameters – past and future. *Progress Organic Coatings*, 51, 77–84.
- Hansen, C.M. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. Boca Raton: CRC.
- Harvey, A.E. & Manning, D.L. (1950). Spectrophotometric methods of establishing empirical formulas of colored complexes in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4488–4493.
- Hildebrand, J.H. & Scott, R.L. (1950). *Solubility of nonelectrolytes*. New York: Reinhold.
- Holme, A. & Langmyhr, F.J. (1966). A modified and a new straight-line method for determining the composition of weak complexes of the form A_mB_n . *Anal. Chim. Acta*, 36, 383–391.
- Holovko, M. (1997). New aspects in the theory of aqueous electrolyte solutions: the effects of cation hydrolysis and polynuclear ion formation. *Condens. Matter. Phys.*, 12(57), 13–25.
- Holovko, M., Druchok, M. & Bryk, T. (2005). Primitive model for cation hydrolysis: a molecular-dynamics study. *J. Chem. Phys.*, 123, art. no. 154505.
- Hoshino, H. & Yotsuyanagi, T. (1984). Spectrophotometric studies on ion-pair extraction equilibria of the iron(II) and iron(III) complexes with 4-(2-pyridylazo)resorcinol. *Talanta*, 31, 525–530.
- Job, P. (1928). Recherches sur la formation de complexes minéraux en solution, et sur leur stabilité. *Ann. Chim. (Paris)*, 9, 113–134.
- Kamburova, M. (1993a). Spectrophotometric determination of chromium with Iodinitrotetrazolium chloride and Tetrazolium Violet. *Talanta*, 40, 707–711.
- Kamburova, M. (1993b). Spectrophotometric determination of zinc in cadmium with tetrazolium violet. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 38, 371–378.
- Kamburova, M. (1994). The determination of manganese by means of tetrazolium violet. *Anal. Lett.* 27, 1999–2009.
- Kamburova, M. (1995). Extraction-spectrophotometric determination of mercury(II) with tetrazol violet. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 40, 791–796.

- Kamburova, M. & Kostova, D. (2008). Tetrazolium violet – a new spectrophotometric reagent for molybdenum determination. *Chemija*, 19(2), 13–18.
- Katsuta, S., Imai, K., Kudo, Y., Takeda, Y., Seki, H. & Nakakoshi, M. (2008). Ion pair formation of alkylimidazolium ionic liquids in dichloromethane. *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1528–1532.
- Lekova, V., Racheva, P., Stojnova, K., Dimitrov, A. & Gavazov, K. (2010). Ternary complexes of niobium(V) with nitroderivatives of catechol and tetrazolium salts: extraction-spectrophotometric investigations. *Chemija*, 21(2-4), 106–111.
- Likussar, W. & Boltz, D.F. (1971). Theory of continuous variations plots and a new method for spectrophotometric determination of extraction and formation constants. *Anal. Chem.*, 43, 1265–1272.
- Marić, L. & Široki, M. (1996). Extraction of 4-(2-pyridylazo)resorcinol and 4-(2-thiazolylazo)resorcinol with chloroform and tetraphenylarsonium and phosphonium chlorides. *Anal. Chim. Acta*, 318, 345–355.
- Martinelango, P.K., Anderson, J.L., Dasgupta, P.K., Armstrong, D.W., Al-Horr, R.S. & Slingsby, R.W. (2005). Gas-phase ion association provides increased selectivity and sensitivity for measuring perchlorate by mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 77, 4829–4835.
- Martinez-Vidal, J.L., Fernandez-Alba, A.R., Ocaña, D.C. & Salinas, F. (1992). A new spectrophotometric method for determining the extraction constant of quaternary complexes. *Talanta*, 39, 81–84.
- McBryde, W.A.E. (1974). Spectrophotometric determination of equilibrium constants in solution. *Talanta*, 21, 979–1004.
- Momoki, K., Sekino, J., Sato, H. & Yamaguchi, N. (1969). Theory of curved molar ratio plots and a new linear plotting method. *Anal. Chem.*, 41, 1286–1299.
- Nancollas, G.H. (1960). Thermodynamics of ion association in aqueous solution. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 14, 402–426.
- Nardillo, A.M. & Catoggio, J.A. (1975). A study of vanadium(IV)-3-methylcatechol-quaternary ammonium systems: its analytical implications. *Anal. Chim. Acta*, 74, 85–99.
- Nevado, J.J.B., Ramírez, A.A. & Ceba, M.R. (1981). A new graphical method for determining stability constants of weak and polynuclear complexes. *Anal. Chim. Acta*, 124, 201–209.
- Ostromisslensky, I. (1911). Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binären Verbindungen. *Berichte deutschen chemischen Gesellschaft*, 44, 268–273.
- Prasada Rao, T., Reddy, M.L.P. & Ramalingom Pillai, A. (1998). Application of ternary and multicomponent complexes to spectrophotometric and spectrofluorimetric analysis of inorganics. *Talanta*, 46, 765–813.

- Pyrzyńska, K. (2005). Recent developments in spectrophotometric methods for determination of Vanadium. *Microchim. Acta*, 149, 159–164.
- Racheva, P., Gavazov, K., Lekova, V. & Dimitrov, A. (2008). Vanadium(IV,V) speciation with a catechol derivative and a tetrazolium salt. *J. Iranian Chem. Res.*, 1, 113–121.
- Racheva, P., Lekova, V., Stefanova, T., Dimitrov, A. & Gavazov, K. 2010. Complex formation and liquid-liquid extraction in the niobium(V) – 4-nitrocatechol – thiazolyl blue tetrazolium system. *University of Plovdiv “Paissii Hilendarski”-Bulgaria, Scientific Works Chemistry*, 37(5), 33–41.
- Sandell, E.B. & Onishi, H. (1978). *Photometric determination of traces of metals: general aspects*. New York: John Wiley & Sons.
- Simeonova, Z., Gavazov, K. & Alexandrov, A. (2006). Extraction-spectrophotometric study on the system vanadium(V) - 2,3-dihydroxynaphthalene - idonitrotetrazolium chloride - water - chloroform and its analytical application. *Cent. Eur. J. Chem.*, 4, 258–266.
- Široki, M., Marić, L., Štefanac, Z. & Herak, M.J. (1975). Characterization of complexes involved in the spectrophotometric determination of cobalt with 4-(2-pyridylazo) resorcinol. *Anal. Chim. Acta*, 75, 101–109.
- Stefanova, T.S., Toncheva, G.K. & Gavazov, K.B. (2012). Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing indium(III), 4-(2-pyridylazo)resorcinol and neotetrazolium chloride. *Chem. J.*, 2, 146–152.
- Stojnova, K. & Gavazov, K. (2012). Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing gallium(III), 4-(2-pyridylazo)resorcinol and thiazolyl blue tetrazolium. *J. Mater. Sci. Eng. Sec. A.*, 2, 423–429.
- Stojnova, K., Gavazov, K.B., Toncheva, G.K., Lekova, V.D. & Dimitrov, A.N. (2012). Extraction-spectrophotometric investigations on two ternary ion-association complexes of gallium(III). *Cent Eur. J. Chem.* 10, 1262–1270.
- Takayanagi, T. (2004). Analysis of ion-association reaction in aqueous solution and its utilization by capillary zone electrophoresis. *Anal. Sci.*, 20, 255–265.
- Taylor, M.J.C. & Staden, J.F. (1994). Spectrophotometric determination of vanadium(IV) and vanadium(V) in each other's presence. *Analyst*, 119, 1263–1276.
- Toei, K. (1987). Ion-association reagents: a review. *Anal. Sci.*, 3, 479–488.
- Toncheva, G., Gavazov, K., Lekova, V., Stojnova, K. & Dimitrov, A. (2011). Ternary ion-association complexes between the indium(III) - 4-(2-pyridylazo)resorcinol anionic chelate and some tetrazolium cations. *Cent. Eur. J. Chem.*, 9, 1143–1149.
- Yoe, J.H. & Jones, A.L. (1944). Colorimetric determination of iron with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 111–115.
- Yuzhakov, V.I. (1979). Association of dye molecules and its spectroscopic manifestation. *Russ. Chem. Rev.*, 48, 1076–1091.

Zhiming, Z., Dongsten, M., Cunxiao, Y. (1997). Mobile equilibrium method for determining composition and stability constant of coordination compounds of the form M_mR_n . *J. Rare Earths*, 15, 216–219.

EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRY OF ION-ASSOCIATION COMPLEXES

Abstract. Ion-association complexes (IAC) are the basis of various analytical techniques, among which extraction-spectrophotometric are notable by virtue of their simplicity, low-cost instrumentation, high sensitivity and applicability for speciation analysis. In order to take maximum advantage of the great analytical potential of these compounds, the experimenter must be well acquainted with the theory of extraction-spectrophotometry and special features of the phenomenon of ion-association. The present paper discusses the most important practical and theoretical problems, concerning the chemical equilibrium of formation and liquid-liquid extraction of IAC. It is an attempt for a review and systematization of information, aiming at filling an existing literature gap.

Dr. Kiril B. Gavazov

✉ Department of General and Inorganic Chemistry
Plovdiv University „Paisij Hilendarski“
24, Tzar Assen Str.,
4000 Plovdiv, Bulgaria
E-mail: kgavazov@abv.bg