

## НОВАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА(IV) В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

*А. Дж. Рагимова, В. И. Марданова, А. М. Магеррамов, Х. Д. Нагиев, Ф. М. Чырагов*

*Бакинский государственный университет,  
Баку, Азербайджан*

Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие  $Ti(IV)$  с 2, 3, 4-тригидрокси-3'-фторазобензолом ( $H_3R$ ) в присутствии и в отсутствии фенантролина (Фен),  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип) и батофенантролина (В-фен). Установлено, что у бинарного комплекса выход максимален при  $pH_{opt} = 5$  ( $\lambda_{max} = 428$  нм, а у смешаннолигандных комплексов  $pH_{opt} = 3,0; 4,0; 3,5$ ;  $\lambda_{max} = 477$  нм, 443 нм, 440 нм  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -Фен,  $Ti(OH)_2(H_2R)$ - $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип и  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -В-фен соответственно. Изучено, что для полного связывания титана(IV) в комплекс необходим двукратный избыток реагента. Исследовано влияние времени и температуры на комплексообразование. Рассчитаны константы устойчивости бинарных и смешаннолигандных комплексов титана(IV):  $lg\beta = 8,61 \pm 0,05$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)_2$ ,  $lg\beta = 10,98 \pm 0,06$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -Фен,  $lg\beta = 10,85 \pm 0,04$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ - $\alpha, \alpha'$ -дип,  $lg\beta = 11,26 \pm 0,03$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -В-фен. Соотношение реагирующих компонентов в бинарном комплексе 1 : 2, а в разнолигандных 1 : 2 : 2. Исследовано влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование титана(IV) с реагентами. Определению практически не мешают щелочные, щелочно-земельные и некоторые переходные элементы. Благодаря этим характеристикам эти комплексы можно применить для определения титана(IV) в морской воде, нефтяном шламе и почве Сураханы (Азербайджан).

**Ключевые слова:** титан(IV), спектрофотометрический метод, комплексообразование, компонент.

**Для цитирования:** Рагимова А. Дж., Марданова В. И., Магеррамов А. М., Нагиев Х. Д., Чырагов Ф. М. Новая спектрофотометрическая методика определения титана(IV) в природных объектах // Вестник Астраханского государственного технического университета. 2021. № 1 (71). С. 44–51. DOI: 10.24143/1812-9498-2021-1-44-51.

### Введение

В последние десятилетия благодаря открытию эффекта «памяти формы» и внедрению прочих инноваций металлы стали широко применяться в различных областях, в том числе в судистой и нейрохирургии для изготовления шовного материала, сетчатых стентов для расширения вен и артерий, крупных эндопротезов, в офтальмологической и стоматологической имплантологии. Однако далеко не все металлы пригодны для применения в медицинской сфере, и главными деструктивными причинами здесь выступают подверженность коррозии и вступление в реакцию с живыми тканями – факторы, имеющие разрушительные последствия как для металла, так и для самого организма.

Широкое использование титана в современной технике, в частности в атомной и элементной промышленности, медицине, в производстве различных марок стали и сплавов, обуславливает необходимость создания быстрых, избирательных и чувствительных методов определения его количества как в готовой продукции, так и в объектах окружающей среды. Из описанных в литературе методов наибольший практический интерес представляют фотометрические, с использованием органических реагентов, особенно моно- и разнолигандных комплексов на основе фенола, пирокатехина и резорцина [1–9]. Однако их избирательность и чувствительность в ряде случаев не удовлетворяют требованиям аналитической практики. Также известно, что применение разнолигандных комплексов в фотометрическом анализе повышает спектрофотометрические параметры реакции, в отличие от бинарных комплексов [10–14]. Поэтому применение азосоединений, синтезированных на основе пирогаллола, для определения титана в присутствии третьего компонента с практической точки зрения является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию комплексообразования титана(IV) с 2, 3, 4-тригидрокси-3'-фторазобензолом в присутствии фенантролина (Фен),  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип) и батофенантролина (В-фен) и разработке методики определения его в природных объектах.

**Экспериментальная часть**

Реагент 2, 3, 4-тригидрокси-3'-фторазобензол ( $H_3R$ ) синтезирован нами ранее [15]. Методами ИК и ЯМР-спектроскопии и элементного анализа установлены состав и строение реагента [15]. В работе использованы  $1 \cdot 10^{-3}$  М этанольные растворы  $H_3R$ , фенантролина (Фен),  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип) и батофенантролина (В-фен). Раствор  $Ti(IV)$   $1 \cdot 10^{-3}$  М готовили из металлического титана по методике [16]. Растворы посторонних ионов и маскирующих веществ готовили по соответствующей методике [17]. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «Lambda-40» фирмы Perkin Elmer с компьютерным обеспечением и на фотоколориметре КФК-2, в кювете с толщиной слоя 1 см. Значение pH анализируемых растворов контролировали pH-метром pH-S-2s. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH 3–11) и фиксанал HCl (pH 0–3).

**Результаты и их обсуждение**

Установлено, что реагент  $H_3R$  образует окрашенное комплексное соединение с  $Ti(IV)$ , поэтому спектрофотометрическим методом было исследовано комплексообразование. Для этого изучена зависимость комплексообразования от pH. Результаты анализа показали, что выход комплекса  $Ti(OH)_2(H_2R)_2$  наблюдается при pH 5, 428 нм. В этих условиях реагент имеет максимум светопоглощения при 370 нм. При взаимодействии Фен,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип и В-фен образуются трехкомпонентные соединения  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -Фен,  $Ti(OH)_2(H_2R)$ - $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип и  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -В-фен. В разнолигандных комплексах  $Ti(IV)$  максимум светопоглощения смещается батохромно по сравнению с максимумом поглощения бинарного комплекса  $\lambda_{max}$  – 477 нм, 443 нм, 440 нм соответственно. При взаимодействии третьего компонента оптимальный pH комплексообразования сдвигается в кислую область: 3,0; 4,0 и 3,5 соответственно.

Установлены оптимальные условия образования бинарных и разнолигандных комплексов. Для этого было изучено влияние концентрации реагирующих веществ. Вычислено, что максимальный выход комплекса  $Ti(OH)_2(H_2R)_2$  наблюдается при  $1 \cdot 10^{-4}$  М R и  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -Фен  $1 \cdot 10^{-4}$  М R,  $4,8 \cdot 10^{-5}$  М Фен;  $Ti(OH)_2(H_2R)$ - $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип  $1 \cdot 10^{-4}$  М R,  $4,4 \cdot 10^{-6}$  М  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип;  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -В-фен  $1 \cdot 10^{-4}$  М R,  $4,0 \cdot 10^{-6}$  М В-фен.

Исследована зависимость комплексообразования от времени и температуры. Установлено, что если бинарный комплекс устойчив в течение 2,5 ч и при нагревании до 60 °С, то разнолигандные комплексы устойчивы в течение двух суток и при нагревании до 90 °С. Методами изомольных серий, относительного выхода Старика – Барбанеля и сдвига равновесия установлены соотношения реагирующих компонентов в комплексах, равные 1 : 2, 1 : 2 : 2. В присутствии и отсутствии третьего компонента (Фен,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип и В-фен) реакционной формой реагента в условиях комплексообразования  $Ti(IV)$  является анионная форма  $H_2R^-$ . Методом Астахова установлено, что при комплексообразовании вытесняются 2 протона, и подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексах [18].

С использованием кривой насыщения  $8 \cdot 10^{-5}$  М раствора комплекса и раствора третьего компонента по методу пересечения кривых определены константы устойчивости бинарного и смешаннолигандных комплексов  $Ti(IV)$  [17]:  $lg\beta = 8,61 \pm 0,05$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)_2$ ,  $lg\beta = 10,98 \pm 0,06$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -Фен,  $lg\beta = 10,85 \pm 0,04$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ - $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип,  $lg\beta = 11,26 \pm 0,03$  для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -В-фен.

Установлены интервалы концентрации, которые подчиняются закону Бера: 0,19–1,54 мкг/мл для  $Ti(OH)_2(H_2R)_2$ , 0,05–1,92 мкг/мл для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -Фен, 0,10–1,94 мкг/мл для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ - $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип, 0,05–1,92 мкг/мл для  $Ti(OH)_2(H_2R)$ -В-фен (табл. 1).

Таблица 1

**Спектрофотометрические характеристики комплексов титана(IV)**

| Комплекс                                     | pH  | $\lambda_{max}$ , нм | Соотношение $Ti(IV)$ /реагент | $\epsilon_{max} \cdot 10^{-4}$ М | Подчинение закону Бера, мкг/мл |
|--|-----|----------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| $Ti(OH)_2(H_2R)_2$                           | 5,0 | 428                  | 1 : 2                         | $1,67 \pm 0,04$                  | 0,19–1,54                      |
| $Ti(OH)_2(H_2R)$ -Фен                        | 3,0 | 477                  | 1 : 2 : 2                     | $1,82 \pm 0,03$                  | 0,05–1,92                      |
| $Ti(OH)_2(H_2R)$ - $\alpha$ , $\alpha'$ -дип | 4,0 | 443                  | 1 : 2 : 2                     | $1,64 \pm 0,04$                  | 0,10–1,94                      |
| $Ti(OH)_2(H_2R)$ -В-фен                      | 3,5 | 440                  | 1 : 2 : 2                     | $1,78 \pm 0,01$                  | 0,05–1,92                      |

Изучена избирательность реакций титана в отсутствии и присутствии третьего компонента. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияние посторонних веществ на результаты определения титана(IV)  
(допустимое соотношение по массе, погрешность 5 %)**

| Ион или вещество | H <sub>3</sub> R | H <sub>3</sub> R-Фен | H <sub>3</sub> R - α, α'-дип | H <sub>3</sub> R - В-фен | 2,7-дихлорхромотроповая кислота* | 5-бром-2-гидрокси-3-метоксибензальдегид-п-гидроксибензоил гидразин** |
|------------------|------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------------|--|
| Na(I)            | не мешает        | не мешает            | не мешает                    | не мешает                | –                                | –  |
| K(I)             | не мешает        | не мешает            | не мешает                    | не мешает                | –                                | –  |
| Mg(II)           | 180              | 240                  | 205                          | 200                      | –                                | –  |
| Ca(II)           | 360              | 760                  | 735                          | 710                      | 500                              | –  |
| Ba(II)           | 180              | 460                  | 450                          | 410                      | 350                              | 5 842  |
| Zn(II)           | 850              | 980                  | 940                          | 910                      | 800                              | 600  |
| Cd(II)           | 125              | 185                  | 160                          | 130                      | –                                | 82   |
| Mn(II)           | 370              | 575                  | 530                          | 475                      | 300                              | 50   |
| Al(III)          | 40               | 100                  | 90                           | 70                       | 140                              | –  |
| Ni(II)           | 1 000            | 1 120                | 1 110                        | 1 215                    | –                                | 5  |
| Co(II)           | 530              | 825                  | 840                          | 890                      | –                                | 12   |
| Cr(III)          | 1 050            | 1 620                | 1 530                        | 1 450                    | 316                              | 8  |
| Mo(VI)           | 0,5              | 2,5                  | 1,5                          | 1                        | 0,1                              | 59   |
| W(VI)            | 0,5              | 2,5                  | 1,3                          | 0,8                      | 0,1                              | 8  |
| Pb(IV)           | 140              | 240                  | 200                          | 180                      | 360                              | 9  |
| Bi(III)          | 160              | 295                  | 250                          | 235                      | –                                | 18   |
| Cu(II)           | 340              | 570                  | 550                          | 580                      | –                                | 63   |
| V(V)             | 8                | 19                   | 16                           | 12                       | 0,1                              | 5  |
| ЭДТА             | 12               | 22                   | 18                           | 15                       | –                                | 50   |
| Мочевина         | 320              | 430                  | 400                          | 360                      | –                                | –  |
| Тиомочевина      | 1 500            | 2 000                | 1 800                        | 1 800                    | –                                | –  |
| Лимонная кислота | 25               | 40                   | 45                           | 50                       | –                                | –  |
| Винная кислота   | 39               | 180                  | 200                          | 200                      | –                                | –  |

\*Согласно [19].

\*\* Согласно [1].

За допустимое весовое отношение принималось количество элемента, при введении которого оптимальная плотность изменяется не более чем на 4. На основе экспериментальных данных установлено, что в присутствии третьего компонента избирательность реакции увеличивается.

Как видно из табл. 2, определению в виде разнолигандных компонентов не мешают большие количества Zn(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II) и др. Полученные результаты сравнивали с литературными данными. Разработанные фотометрические методы применены для определения титана в следующих объектах с помощью H<sub>3</sub>R.

**Определение титана в морской воде.** Для анализа взяли 1 л воды с побережья Каспийского моря в районе п. г. т. Туркан. С условием некипания выпарили воду до получения осадка. Полученный осадок растворили в 5 мл  $\text{HNO}_3$ , перевели в колбу емкостью 50 мл и разбавили дистиллированной водой до метки. При определении никеля(II) фотометрическим методом аликвотную часть полученного раствора помещают в колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{R}$ , 2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М фен и разбавляют до метки раствором  $\text{pH} = 3$ . Оптическую плотность растворов измеряют при  $\lambda = 490$  нм в кювете  $l = 1$  см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. В результате было найдено  $(0,335 \pm 0,002) \cdot 10^{-4}$  М титана(IV).

**Определение титана в нефтяном шламе.** Для анализа взяли образец нефтяного шлама. Анализ проводили по следующей методике: 2 г образца нагревали при  $105$  °С в графитовой чашке, затем сжигали при  $550$ – $650$  °С в муфельной печи. Полученную золу растворили в смеси 8 мл  $\text{HF} + 3$ мл  $\text{HCl} + 1$ мл  $\text{HNO}_3$ . Полученную пасту обработали 3–4 мл  $\text{HNO}_3$  при  $50$ – $60$  °С для полной отгонки  $\text{HF}$ . Затем полученный осадок растворили в дистиллированной воде, перевели в колбу емкостью 100 мл и разбавили дистиллированной водой до метки. Содержание титана(IV) в образце определяли фотометрическим методом. При определении титана(IV) фотометрическим методом использовали следующую методику: аликвоту полученного раствора помещают в колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{R}$ , 1 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М Б-фен, разбавляют до метки  $\text{pH} = 3,5$ . Оптическую плотность растворов измеряли при  $\lambda = 490$  нм в кювете  $l = 1$  см на КФК-2 относительно раствора фона. В результате было найдено  $(0,184 \pm 0,004) \cdot 10^{-1}$  М титана(IV).

**Определение титана в образце почвы Сураханы (Азербайджан).** В графитовой чашке при  $50$ – $70$  °С растворяют 5 г почвы в смеси 15 мл  $\text{HF} + 5$  мл  $\text{HNO}_3$ . Для удаления избытка  $\text{HF}$  в полученный раствор добавляют 7–8 мл  $\text{HNO}_3$ , нагревают при  $60$ – $70$  °С и этот процесс повторяют 3 раза. Полученную твердую массу растворяют в дистиллированной воде и переводят в колбу емкостью 50 мл. Аликвоту полученного раствора переводят в колбу емкостью 25 мл, добавляют 2,5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М реагента  $\text{H}_3\text{R}$ , 2 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип, разбавляют до метки с  $\text{pH} = 4$ . Оптическую плотность измеряют при  $\lambda = 490$  нм в кювете  $l = 1$  см на КФК-2 относительно раствора фона. По градуировочной кривой определяют содержание титана(IV). Содержание титана(IV) в почве Сураханы (Азербайджан)  $(0,572 \pm 0,004) \cdot 10^{-1}$  М.

Полученные результаты анализа проверены атомно-адсорбционным методом анализа.

### Заключение

1. Для определения количества титана спектрофотометрическим методом использованы азопроизводные пирогаллола. Структура реагента изучена методом ЯМР и ИК-спектроскопии, а чистота проверена бумажной хроматографией.

2. Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие  $\text{Ti(IV)}$  с 2, 3, 4-тригидрокси-3'-фторазобензолом ( $\text{H}_3\text{R}$ ) в присутствии и в отсутствие фенантролина (Фен),  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дип) и батофенантролина (Б-фен). Определены оптимальные условия комплексообразования и характеристики комплексов ( $\text{pH}_{\text{опт}}$ ,  $\lambda_{\text{опт}}$ , интервал подчинения закону Бера, молярные коэффициенты поглощения, константы устойчивости состав комплексов). Определено, что в присутствии третьего компонента некоторые аналитические параметры реакции увеличиваются.

3. Изучено влияние посторонних ионов веществ на реакции комплексообразования. Установлено, что реакции с модифицированными формами реагентов в присутствии третьих компонентов характеризуются более высокой избирательностью.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madhavi D., Saritha B., Giri A., Sreenivasulu Reddy T. Direct spectrophotometric determination of titanium(IV) with 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde-p-hydroxybenzoic hydrazone // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2008. V. 6. N. 6. P. 1145–1150.
2. Mitsuru H., Shinichiro K., Shota M., Mamiko A., Takako Y., Yoshikazu F. Spectrophotometric determination of titanium with o-carboxyphenylfluorone in cationic micellar media, and its equilibrium and kinetic studies // Talanta. 2011. V. 85. P. 2339–2343.

3. *Lakshmi N. S., Young-K. S., Sung-O B.* Spectrophotometric Determination of Titanium(IV) by Using 3,4-Dihydroxybenzaldehydeisonicotinoyl-hydrazone(3,4-DHBINH) as a Chromogenic Agent // *Chemical Science Transactions*. 2012. V. 1. N. 1. P. 171–179.
4. *Rabin K. M., Tarafder P. K.* Extractive Spectrophotometric Determination of Titanium in Silicate Rocks, Soils and Columbite–Tantalite Minerals // *Microchimica Acta*. 2004. V. 148. N. 3. P. 327–333.
5. *Zavvar Mousavi H., Pourreza N.* Catalytic Spectrophotometric Determination of Titanium(IV) Using Methylene Blue-Ascorbic Acid Redox Reaction // *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2008. V. 55. N. 4. P. 750–754.
6. *Mastoi G. M., Khuhawar M. Y., Kulsoom A., Moina A., Saba N., Humaira K., Arfana M., Zuhra M.* Development of new spectrophotometric determination of titanium in homeopathic pharmacy using Ponceau S as a reagent // *J. Pharm. Pharmacol.* 2011. V. 5. N. 8. P. 1179–1181.
7. *Vinnakota S., Aluru Raghavendra G. P., Kakarla R. K., Vahi S., Lakshmana Rao K. R.* A new spectrophotometric method for the determination of trace amounts of titanium(IV) // *Physics, Chemistry and Technology*. 2010. V. 8. N. 1. P. 15–24.
8. *Xianfeng Du, Youlong Xu, Li Qin, Xiangfei Lu, Qiong Liu, Yang Bai.* Simple and Rapid Spectrophotometric Determination of Titanium on Etched Aluminum Foils // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014. N. 5. P. 149–156.
9. *Varghese A., Khadar A. M., Kalluraya B.* Simultaneous determination of titanium and molybdenum in steel samples using derivative spectrophotometry in neutral micellar medium // *Spectrochim Acta A Mol Biol Spectrosc.* 2006. V. 64. N. 2. P. 383–390.
10. *Алиева Р. А., Назарова Р. З., Чырагов Ф. М.* Комплексообразование титана(IV) с новым реагентом 2, 2', 3, 4-тригидрокси-3'-нитро-5'-сульфоазобензолом // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 6. № 1. С. 29–32.
11. *Упор Э., Мохамед М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с.
12. *Мамедова А. М., Иванов В. М., Ахмедов С. А.* Взаимодействие меди(II) и титана(IV) с пирогалловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2003. Т. 44. № 5. С. 304–312.
13. *Пилипенко Л. А., Коломец Л. Л., Гаврилова Э. Ф., Заруба Л. Н.* Спектрофотометрическое определение титана с применением дисульфобензилфлуорана в уксуснокислых растворах // *Журн. аналит. химии*. 1992. Т. 47. № 9. С. 1635–1639.
14. *Алиева Р. А., Велиев В. Н., Гамидов С. З., Чырагов Ф. М.* Концентрирование молибдена(VI) полимерными сорбентами и фотометрическое определение с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)бензидином в присутствии 1,10-фенантролина // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. № 9. С. 912–915.
15. *Бородкин В. Ф.* Химия красителей. М.: Химия, 1981. 248 с.
16. *Коростелев П. П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
17. *Булатов М. И., Каликин И. П.* Практикум по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.
18. *Астахов К. В., Вериницин В. Б., Зимин В. И., Зверкова А. А.* Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой // *Журн. неорганической химии*. 1961. Т. 6. С. 2069–2076.
19. *Тананайко М. М., Горенштейн Л. Н., Каревина В. В.* Взаимодействие Ti(IV) с бромпирогалловым красным и цетилпиридиний хлорида в присутствии неионного ПАВ // *Укр. химич. журн.* 1987. Т. 53. № 4. С. 387–390.

Статья поступила в редакцию 12.01.2021

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Адиля Джейхун Рахимова* – аспирант кафедры аналитической химии; Бакинский государственный университет; Азербайджан, AZ1148, Баку; rahimovaadila1@gmail.com.

**Вусала Исмайыл Марданова** – канд. хим. наук; научный сотрудник НИЛ «Экологическая химия и охрана окружающей среды», преподаватель кафедры экологической химии; Бакинский государственный университет; Азербайджан, AZ1148, Баку; vusala\_chem@mail.ru.

**Абель Магеррам Магеррамов** – д-р хим. наук, академик; зав. кафедрой органической химии; Бакинский государственный университет; Азербайджан, AZ1148, Баку; abelmaqarram@mail.ru.

**Халил Джамал Нагиев** – д-р хим. наук, профессор; преподаватель кафедры аналитической химии; Бакинский государственный университет, Азербайджан, AZ1148, Баку; xalil-71@mail.ru.

**Фамиль Муса Чырагов** – д-р хим. наук, профессор; зав. кафедрой аналитической химии; Бакинский государственный университет; Азербайджан, AZ1148, Баку; ciraqov@mail.ru.



## NEW SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINING TITANIUM(IV) IN NATURAL OBJECTS

*A. J. Ragimova, V. I. Mardanova, A. M. Magerramov, Kh. D. Nagiev, F. M. Chyragov*

*Baku State University,  
Baku, Azerbaijan*

**Abstract.** The article considers the interaction of Ti(IV) with 2, 3, 4-trihydroxy-3'-fluoroazobenzene (H<sub>3</sub>R) in the presence and absence of phenantroline (Phen),  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dipyridine ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dip), and batophenantroline (B-phen) studied by using a spectrophotometric method. It has been found that the yield of the binary complex is maximum at  $\text{pH}_{\text{opt}} = 5$  ( $\lambda_{\text{max}} = 428$  nm), and for mixed-ligand complexes,  $\text{pH}_{\text{opt}} = 3.0; 4.0; 3.5$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 477$  nm, 443 nm, 440 nm Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>R)-Phen, Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>R)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dip and Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>R)-B-phen, respectively. It has been investigated that a two-fold excess of the reagent is required for complete binding of titanium(IV) into the complex. The influence of time and temperature on the complexation is investigated. The stability constants of binary and mixed-ligand titanium(IV) complexes were calculated:  $\log\beta = 8.61 \pm 0.05$  for Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>,  $\log\beta = 10.98 \pm 0.06$  for Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>R)-Phen,  $\log\beta = 10.85 \pm 0.04$  for Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>R)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dip,  $\log\beta = 11.26 \pm 0.03$  for Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>R)-B-phen. The ratio of the reacting components in the binary complex is 1 : 2, and in the mixed ligands 1 : 2 : 2. The influence of foreign ions and masking substances on the titanium(IV) complexation with reagents has been studied. The determination is practically not interfered by alkaline, alkaline-earth and some transition elements. Due to these characteristics, the complexes can be used for defining titanium(IV) in different objects.

**Key words:** titanium(IV), spectrophotometric method, complexation, component.

**For citation:** Ragimova A. J., Mardanova V. I., Magerramov A. M., Nagiev Kh. D., Chyragov F. M. New spectrophotometric method for determining Titanium(IV) in natural objects. *Vestnik of Astrakhan State Technical University*. 2021;1 (71):44-51. (In Russ.) DOI: 10.24143/1812-9498-2021-1-44-51.

### REFERENCES

1. Madhavi D., Saritha B., Giri A., Sreenivasulu Reddy T. Direct spectrophotometric determination of titanium(IV) with 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde-p-hydroxybenzoic hydrazone. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2008, vol. 6, no. 6, pp. 1145-1150.
2. Mitsuru H., Shinichiro K., Shota M., Mamiko A., Takako Y., Yoshikazu F. Spectrophotometric determination of titanium with o-carboxyphenylfluorone in cationic micellar media, and its equilibrium and kinetic studies. *Talanta*, 2011, vol. 85, pp. 2339-2343.

3. Lakshmi N. S., Young-K. S., Sung-O B. Spectrophotometric Determination of Titanium(IV) by Using 3,4-Dihydroxybenzaldehydeisonicotinoyl-hydrazone(3,4-DHBINH) as a Chromogenic Agent. *Chemical Science Transactions*, 2012, vol. 1, no. 1, pp. 171-179.
4. Rabin K. M., Tarafder P. K. Extractive Spectrophotometric Determination of Titanium in Silicate Rocks, Soils and Columbite–Tantalite Minerals. *Microchimica Acta*, 2004, vol. 148, no. 3, pp. 327-333.
5. Zavvar Mousavi H., Pourreza N. Catalytic Spectrophotometric Determination of Titanium(IV) Using Methylene Blue-Ascorbic Acid Redox Reaction. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2008, vol. 55, no. 4, pp. 750-754.
6. Mastoi G. M., Khuhawar M. Y., Kulsoom A., Moina A., Saba N., Humaira K., Arfana M., Zuhra M. Development of new spectrophotometric determination of titanium in homeopathic pharmacy using Ponceau S as a reagent. *J. Pharm. Pharmacol.*, 2011, vol. 5, no. 8, pp. 1179-1181.
7. Vinnakota S., Aluru Raghavendra G. P., Kakarla R. K., Vahi S., Lakshmana Rao K. R. A new spectrophotometric method for the determination of trace amounts of titanium(IV). *Physics, Chemistry and Technology*, 2010, vol. 8, no. 1, pp. 15-24.
8. Xianfeng Du, Youlong Xu, Li Qin, Xiangfei Lu, Qiong Liu, Yang Bai. Simple and Rapid Spectrophotometric Determination of Titanium on Etched Aluminum Foils. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, no. 5, pp. 149-156.
9. Varghese A., Khadar A. M., Kalluraya B. Simultaneous determination of titanium and molybdenum in steel samples using derivative spectrophotometry in neutral micellar medium. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2006, vol. 64, no. 2, pp. 383-390.
10. Alieva R. A., Nazarova R. Z., Chyragov F. M. Kompleksoobrazovanie titana(IV) s novym reagentom 2, 2', 3, 4-trigidroksi-3'-nitro-5'-sul'foazobenzolom [Complexation of titanium(IV) with new reagent 2, 2', 3, 4-trihydroxy-3'-nitro-5'-sulfoazobenzene]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2009, vol. 6, no. 1, pp. 29-32.
11. Upor E., Mokhai M., Novak D. *Fotometricheskie metody opredeleniia sledov neorganicheskikh soedinenii* [Photometric methods for determination of traces of inorganic compounds]. Moscow, Mir Publ., 1985. 359 p.
12. Mamedova A. M., Ivanov V. M., Akhmedov S. A. Vzaimodeistvie medi(II) i titana(IV) s pirogalolovym krasnym v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Interaction of copper (II) and titanium(IV) with pyrogallol red in the presence of surfactants]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiia*, 2003, vol. 44, no. 5, pp. 304-312.
13. Pilipenko L. A., Kolomets L. L., Gavrilova E. F., Zaruba L. N. Spektrofotometricheskoe opredelenie titana s primeneniem disul'fopenilfluorana v uksusnokislykh rastvorakh [Spectrophotometric determination of titanium using disulfophenylfluorane in acetic acid solutions]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 1992, vol. 47, no. 9, pp. 1635-1639.
14. Alieva R. A., Veliev V. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M. Kontsentrirovaniye molibdena(VI) polimernymi sorbentami i fotometricheskoe opredelenie s bis-(2,3,4-trigidroksifenilazo)benzidinom v prisutstvii 1,10-fenantrolina [Concentration of molybdenum(VI) by polymer sorbents and photometric determination with bis-(2,3,4-trihydroxyphenylazo) benzidine in the presence of 1,10-phenanthroline]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2008, vol. 63, no. 9, pp. 912-915.
15. Borodkin V. F. *Khimiia krasitelei* [Chemistry of dyes]. Moscow, Khimiia Publ., 1981. 248 p.
16. Korostelev P. P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimiko-analiticheskikh rabot* [Forming solutions for chemical-analytical work]. Moscow, Nauka Publ., 1964. 261 p.
17. Bulatov M. I., Kalikin I. P. *Praktikum po fotometricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [Workshop on photometric and spectrophotometric methods of analysis]. Leningrad, Khimiia Publ., 1972. 407 p.
18. Astakhov K. V., Verinitsin V. B., Zimin V. I., Zverkova A. A. Spektrofotometricheskoe izuchenie kompleksoobrazovaniia nekotorykh redkozemel'nykh elementov s nitrilouksusnoi kislotoi [Spectrophotometric study of the complexation of some rare earth elements with nitriloacetic acid]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1961, vol. 6, pp. 2069-2076.
19. Tananaiko M. M., Gorenstein L. N., Karevina V. V. Vzaimodeistvie Ti(IV) s brompirogallolovym krasnym i tsetilpiridiniim khlorida v prisutstvii neionnogo PAV [Interaction of Ti(IV) with bromopyrogallol red and cetylpyridinium chloride in the presence of a nonionic surfactant]. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 1987, vol. 53, no. 4, pp. 387-390.

The article submitted to the editors 12.01.2021

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

**Adilya J. Ragimova** – Postgraduate Student of the Department of Analytical Chemistry; Baku State University; Azerbaijan, AZ1148, Baku; rahimovaadila1@gmail.com.

**Vusala I. Mardanova** – Candidate of Chemical Sciences; Leading Researcher of the Laboratory of Ecological Chemistry and Environmental Protection, Lecturer of the Department of Environmental Chemistry; Baku State University; Azerbaijan, AZ1148, Baku; vusala\_chem@mail.ru.

**Abel M. Maharramov** – Doctor of Chemical Sciences, Academic; Head of the Department of Organic Chemistry; Baku State University; Azerbaijan, AZ1148, Baku; abelmaqarram@mail.ru.

**Khalil J. Nagiyev** – Doctor of Chemical Sciences, Professor; Lecturer of the Department of Analytical Chemistry; Baku State University; Azerbaijan, AZ1148, Baku; xalil-71@mail.ru.

**Famil M. Chyragov** – Doctor of Chemical Sciences, Professor; Head of the Department of Analytical Chemistry; Baku State University; Azerbaijan, AZ1148, Baku; ciraqov@mail.ru.

