



УДК:543.062.:542.61:535.24:546.86

Наргиза РАХМАТУЛЛАЕВА,

К.х.н. (PhD) старший преподаватель, ТГТУ кафедры Экологии и ООС

E-mail: nargiza.7173@gmail.com

Анвар ГИЯСОВ,

К.х.н. доцент, ТГТУ, кафедры Экологии и ООС

Азимжон ЭСОНБОВ

Студент ТГТУ, кафедры Экологии и ООС

Отзыв на статью к.т.н. доцента кафедры «Экологии и ООС» М.Мухамеджанов

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF NTIMONY 1-(2PYRIDYLAZO) - 2 - (NAPHTHOL)

Annotation

A selective, sensitive and express extraction-spectrophotometric method for the determination of antimony with 1 - (2 - pyridylazo) - 2 - naphthol (polyacrylonitrile). The method of extraction-spectrophotometric determination of with (polyacrylonitrile) tested in the analysis of industrial wastewater without separation of elements associated with the reproducibility of 2-5%.

The developed method is recommended for the analysis of industrial waste water, ores, concentrates, rocks and other complex chemical composition materials.

Key words: Express, selective, extraction-spectrophotometric, dimethylformamid, thiocyanate ions, photometric, spectrophotometric, amperometrically.

ЭКСТРАКЦИОННО- ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ (ПАН)

Аннотация

Разработан избирательный, чувствительный и экспрессный, экстракционно- спектрофотометрический метод определения сурьмы с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН). Метод экстракционно- спектрофотометрического определения сурьмы с ПАН проверен при анализе промышленных сточных вод без предварительного отделения сопутствующих элементов с воспроизводимостью 2-5%.

Разработанный метод рекомендуется для анализа промышленных сточных вод, руд, концентратов, пород и в других сложных по химическому составу материалах.

Ключевые слова: Экспрессный, селективный, экстракционно-спектрофотометрический, диметилформамид, роданид-ионов, фотометрический, спектрофотометрический, амперометрический.

1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN) BILAN SURMANING EKSTRAKSION-FOTOMETRIK ANIQLASH

Annotatsiya

Surmani 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) bilan aniqlashning selektiv, sezgir va ekspressli ekstrakcion-spektrofotometrik usuli ishlab chiqilgan. Surmani PAN bilan ekstraktsiya-spektrofotometrik aniqlash usuli sanoat chiqindi suvlarini 2-5% takrorlanuvchanligi bilan birga keladigan elementlarni oldindan ajratmasdan tahlil qilishda tasdiqlangan.

Ishlab chiqilgan usul sanoat chiqindi suvlari, rudalar, konsentratlar, jinslar va murakkab kimyoviy tarkibga ega bo'lgan boshqa materiallarni tahlil qilish uchun tavsiya etiladi.

Kalit so'zlar: Ekspress, selektiv, ekstraktsiya-spektrofotometrik, dimetilformamid, rodanid ionlari, fotometrik, spektrofotometrik, amperometrik.

Введение. Развитие науки, промышленности и внедрение новых технологических процессов приводит к возрастающему загрязнению окружающей среды. Для предотвращения экологической катастрофы необходимо создание комплексного мониторинга окружающей среды, что позволяет систематически получать информацию о состоянии природной среды.

Как известно многие химические соединения и токсичные тяжёлые металлы в результате работы предприятий, заводов и фабрик с атмосферными осадками растворяясь в капельках влаги в качестве загрязнителей, попадают в почву и воду. Среда загрязнений тяжёлые токсичные металлы и их соединения образуют значительную группу экотоксикантов во многом определяющую антропогенные воздействия на экологическую структуру окружающей нас среды и на самого человека. Учитывая все возрастающие масштабы производства и применения тяжёлых токсичных металлов, высокую токсичность, канцерогенность, способность накапливаться в организме человека, оказывать вредное влияние даже в низких концентрациях. Эти химические загрязнители отнесены к числу приоритетных. К таким экотоксикантам также относятся железо, медь, кадмий, ртуть, сурьма и другие. Поэтому актуальность представленной работы очевидна и современна. Поиск селективных экоаналитических методов извлечения и определения экотоксикантов в сложных по химическому составу материалах является актуальной задачей.

- **Методы исследования.** Современные экоаналитические методы анализа такие как хромато-спектрометрия, хроматомасс-спектрометрия, атомно-абсорбционная, плазменная, рентгенофлуоресцентная и другие, не всегда позволяют решить эту задачу из-за сложности и малодоступности аппаратуры.

Не утратили своего значения и другие методы анализа, среды которых следует отметить фотометрию и спектрофотометрию. Именно в этом методе возможно применение различных органических реагентов, способных объединять в одной стадии извлечения, концентрирования и определения элементов. Наиболее часто для экстракционного извлечения и определения микроколичеств сурьмы рекомендуется использовать основные красители и реагенты других классов.

Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения сурьмы (V) с применением органических красителей являются высокочувствительными, но малоизбирательны [1]. Так как комплексообразование сурьмы (V) с органическими реагентами происходит в водной фазе, в которой сопутствующие ионы также образуют комплексные соединения и мешают определению сурьмы.

Одним из перспективных приемов экстракции в фотометрическом анализе является сочетание процессов экстракции с комплексообразованием непосредственно в органической фазе [4]. Для этого определяемый ион избирательно экстрагируют неполярным растворителем в присутствии реагентов основного, нейтрального или кислотного характера и в органической фазе проводят комплексообразование органическими красителями. Этим приемом повышают не только избирательность, но и экспрессность, воспроизводительность, точность вследствие отсутствия потерь определяемого элемента, при отпавшей необходимости реэкстракции, а также и чувствительности – подбором наиболее чувствительных реагентов.

Наряду с синтезом новых селективных реагентов поиск новых методических приемов и усовершенствований, пригодных для повышения селективности определения сурьмы является актуальной задачей аналитической химии.

В настоящей работе исследуется новый селективный, простой и экспрессный метод, основанный на избирательные экстракционные извлечения хлоридного комплекса сурьмы (V) инертными органическими растворителями и комплексообразовании её с ПАН непосредственно в органической фазе.

- Анализ и результаты. Исходный раствор сурьмы (V) готовили из соли хлорида сурьмы (V), марки “хч”. Титр раствора установили потенциометрически с помощью йодида калия [6]. Спектр йодидного комплекса сурьмы (III) с ПАН снимали на спектрофотометре СФ-26. Оптические плотности комплексов измеряли на фотоэлектрокалориметре КФК-2.

Опыты показали, что сурьма (V) из сильноокислой среды в присутствии хлорид-ионов и диметилформамида (ДМФА) хорошо экстрагируется бензолом (хлороформом). Исследование экстракции сурьмы (V) бензолом в зависимости от концентрации водород-ионов, хлорид-ионов и ДМФА показало, что оптимальными условиями экстракции сурьмы (V) являются: 0,3-3,0 м по H_2SO_4 , 0,6-6,0 М по NaCl, 18-22 об % (по объему) ДМФА и встряхивания фаз 5-10 с. При равных объемах водной и органической фаз извлечение сурьмы (V) бензолом при однократной экстракции составляет 99,99 % и не изменяется до соотношения фаз 3:1.

Механизм экстракции. Состав экстрагирующегося хлоридного комплекса сурьмы (V) определяли методом сдвига равновесия [7]. Концентрацию сурьмы (V) в экстракте определяли фотометрическим методом. Полученные данные, приведенные на рис.1 показывают, что в билогарифмических координатах $lgD_{Sb}-lgC_{H^+}$, $lgD_{Sb}-lgC_{Cl^-}$, $lgD_{Sb}-lgC_{DMFA}$ (где, D – коэффициент распределения, C – равновесия концентрация) наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона прямых, равными соответственно 1, 6 и 2.

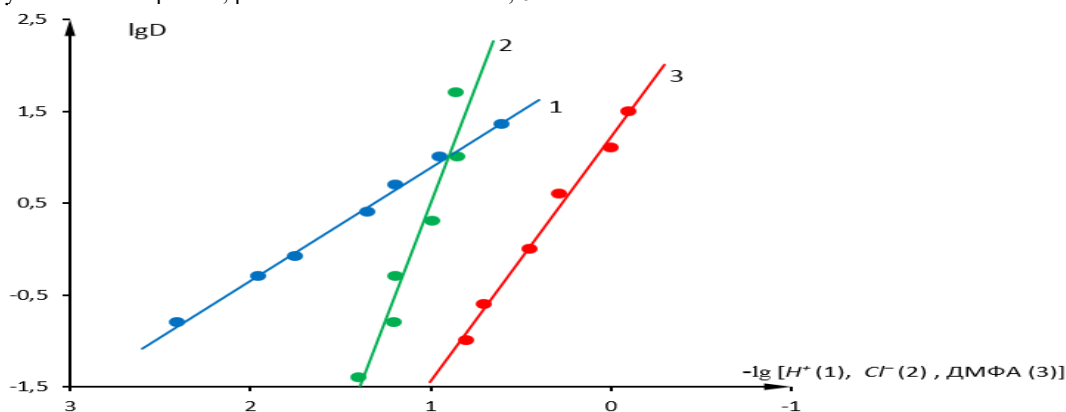
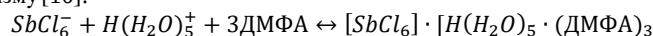


Рис. 1. Определение молярных соотношений сурьмы и водород-ионов, хлорид-ионов, ДМФА методом сдвига равновесия

Следовательно, сурьма (V) извлекается бензолом в виде $H[SbCl_6]$: сольватное число $H[SbCl_6]$ в экстракте равно 3. Число молекул воды связанное с $H[SbCl_6]$ в экстракте, определенное методом спектрофотометрии [9] равно 5.

Таким образом хлоридный комплекс сурьмы (V) в присутствии ДМФА из сильноокислой среды экстрагируется бензолом по гидратно-сольватному механизму [10]:



После экстракции в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту бензольного раствора ПАН, водного раствора, содержащих HJ, NaJ, тиомочевину (для предотвращения окисления йодид-ионов и восстановления Sb^{+5} до Sb^{+3}) и встряхивания фаз в течение 10-15 с, образуется окрашенное комплексное соединение в органической фазе. Исследование комплексообразования сурьмы (III) с ПАН в зависимости от концентрации HJ, NaJ, ДМФА и тиомочевина показало, что полное комплексообразование происходит при концентрации в интервалах 0,2 - 3,0 М по KJ, 0,04 - 0,3 М по NaJ, 5 - 10 % (по объему) по ДМФА 0,1 – 0,3 % по тиомочевине.

Методом сдвига равновесия [8] установлено, что сурьма (III) с ПАН в органической фазе взаимодействует в молярном соотношении 1:1 (рис. 2).

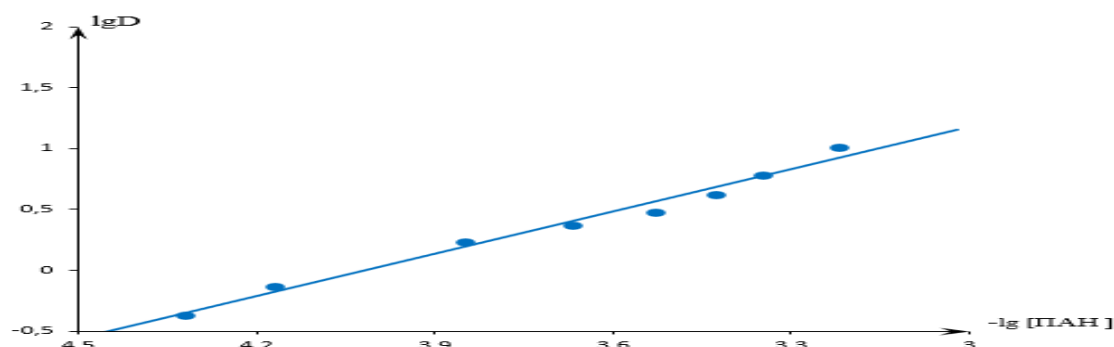
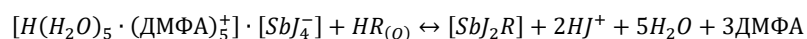


Рис. 2. Определение состава йодидных комплексов сурьмы (III) с ПАН в бензоле $C_{Sb} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 10$ мл, $l = 1$ см.

Спектроскопическое изучение комплекса сурьмы (III) с ПАН указывает на сохранение связей Sb - J (две полосы имеющиеся в электронном спектре Sb-J. сохраняются в спектре комплекса) [1]. Исходя из спектроскопических данных, а также из положения об электронейтральности комплекса, установленного методом ионообменной хроматографии предложено вхождение во внутреннюю координационную сферу двух ионов йода.

Следовательно, реакцию комплексообразования сурьмы (III) с ПАН в органической фазе схематично можно представить в виде:



где R^- - анион ПАН.

Для определения избирательности методики нами изучены влияния посторонних ионов. Результаты определения сурьмы с ПАН в присутствии посторонних ионов, в которых ошибка определений не превышает 2-4% приведены в таблица 3.

Таблица 3.

Результаты определения сурьмы с ПАН в присутствии посторонних ионов (взято 20 мкг Sb^{+5})

M	M/Sb	M	M/Sb	M	M/Sb
Ag (I)	2 500	Pt (III)	1 000	V (V)	5 000
Zn (II)	20 000	In (III)	50 000	W (VI)	200
Pb (II)	100 000	Al (III)	100 000	W (VI)	2 000 ¹
SR (II)	100 000	As (III)	1 000	Mo (VI)	5 000
Ca (II)	100 000	La (III)	1 000	Te (VI)	10 000
Ba (II)	100 000	Rh (III)	10 000	U (VI)	1 000
Be (II)	100 000	Bi (III)	50 000	Mn (VII)	2 000
Mg (II)	100 000	Au (III)	1 000	Os (VIII)	1 000
Cu (II)	500 (III)	Sn (IV)	100 000	NO_3^-	20 000
Ni (II)	20 000	Ti (IV)	20 000	CH_3COO^-	10 000
Co (II)	20 000	Th (IV)	5 000	$C_2O_4^{2-}$	20 000
Mn (II)	100 000	Se (IV)	1 000	PO_4^{3-}	20 000
Cd (II)	100 000	Ge (IV)	100 000	CNS^-	100
Hg (II)	100 000	Zr (IV)	100 000	NaF	30 000
Pd (II)	1 000	Pt (IV)	5 000	ЭДТА	не мешает
Fe (II)	50 000	As (V)	5 000	$C_4H_4O_6$	не мешает
Ga (III)	10 000	Nb (V)	10 000	$C_5H_8O_6$	не мешает

где M - ион или соединение; M/Sb - допустимое массовое соотношение посторонних ионов к сурьме.

Окрашенный комплекс сурьмы (III) с ПАН в органической фазе устойчив более 3 суток. Кажущийся молярный коэффициент поглощения комплекса сурьмы с ПАН при максимуме светопоглощения $\lambda = 590$ нм составляет $\epsilon = 1,59 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается в интервале 5-200 мкг сурьмы в 10 мл экстракта. Градуировочный графики построены в интервалах содержания сурьмы 5 - 100 и 100 - 200 мкг. Оптические плотности комплексов измеряли в кюветах с толщиной слоя $l = 10$ мм и $l = 5$ мм. Воспроизводимость определений 2-5%.

Методика определения сурьмы (V) в чистых растворах.

В мерный цилиндр емкостью 25 мл с притертой пробкой вносят 5-200 мкг сурьмы (V) в 2 мл концентрированной HCl, разбавляют водой до 8 мл, добавляют 2 мл ДМФА, 10 мл бензола и встряхивают 5-10 с. Смесь переносят в делительную воронку и сливают водную фазу. К экстракту приливают 5 мл 0,03% -ного бензольного раствора ПАН, 10 мл водного раствора, содержащихся 0,2 М NaJ, 0,03 М тиомочевина, 2 М HJ, 10 об. % ДМФА и встряхивают 10-15 с, сливают водную фазу. Образовавшийся окрашенный комплекс в органической фазе фильтруют в кювету и фотометрируют относительно раствора холостого опыта на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Разработанный метод экстракционно-фотометрического определения сурьмы с ПАН проверен при анализе промышленных сточных вод без предварительного отделения сопутствующих элементов (табл. 4). Правильность методики проверена методом добавок.

Таблица 4

Результат определения сурьмы в сточных водах ($n=4$; $P=0,95$)

Наименование сточных вод	Содержание сурьмы в сточных водах, мг/л	$(X \pm \Delta X)$, мг/л	Sr	$\pm \frac{\Delta X}{X} \cdot 100$
Кассан	2,80	$2,84 \pm 0,03$	0,060	1,05
	0,67	$0,65 \pm 0,02$	0,015	3,07
	0,58	$0,57 \pm 0,02$	0,019	3,50
Северный Акташ	17,20	$17,22 \pm 0,09$	0,003	0,52
	7,50	$7,51 \pm 0,06$	0,005	0,79
	3,80	$3,85 \pm 0,05$	0,008	1,29
Сармыч-2	0,24	$0,22 \pm 0,01$	0,039	4,54
	0,12	$0,10 \pm 0,01$	0,035	0,10
	0,10	$0,08 \pm 0,01$	0,047	12,50
Чаорит-4	4,60	$4,66 \pm 0,17$	0,023	3,64
	1,45	$1,47 \pm 0,07$	0,023	4,76
	0,80	$0,77 \pm 0,04$	0,034	5,19

- Обсуждение результатов. Таким образом, проведенное исследование заключить, что гетероциклическое азосоединения на основе пиридина является весьма ценными аналитическими реагентами для определения элементов. Этому способствуют высокая чувствительность реагентов, контрастность изменения окраски при комплексообразовании, устойчивость образующихся комплексов.

Малая избирательность определений металл ионов с применением азосоединений, также, как и при применении других органических реагентов обусловлено проведением комплексообразования в водной фазе и в этом заключается основных недостатков существующих методов.

В наших исследованиях большое внимание было уделено способам повышения избирательности и чувствительности фотометрических определений, так как эти аналитические характеристики играют важную роль в практике аналитической химии. Нами исследованы условия избирательного экстракционного извлечения хлоридного комплекса сурьмы (V) в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и условия комплексообразования сурьмы (III) с ПАН в органической фазе.

Исследования показали, что сурьмы (V) из сильно кислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется бензолом. При 10-15 секундном встряхивании фаз сурьмы (V) извлекается на 99,9 %. В этих оптимальных условиях совместно с сурьмой (V) частично экстрагируются ионы таллия (III) и золота (II), однако в оптимальных условиях комплексообразования сурьмы (III) с ПАН ионы таллия и золота не образуют комплексные соединения и не мешают определению сурьмы. Изучение состава экстрагирующегося хлоридного комплекса сурьмы (V) в экстракте показало, что хлоридный комплекс сурьмы (V) экстрагируется по гидратно-сольватному механизму. Бензольный комплекс сурьмы (III) с ПАН в экстракте устойчив в течении длительного времени и подчиняется закону Бера в широком интервале концентрации. Метод ценен ещё и тем, что после избирательного извлечения сурьмы в органическую фазу, появляется возможность образования комплексов в органической фазе с более чувствительными азореагентами, которые из-за низкой избирательности не получили широкого применения.

Разработанный новый метод проверены на анализе модельных растворов, составленных по типу промышленных образцов цинк-кадмиевого и свинцового производства, пылей и кеков Чимкентского свинцового завода. Получение данные показывают, что о надежности и точности методики определения.

- Выводы и предложения. В результате исследования разработан новый метод избирательного экстракционного извлечения сурьмы (V) и фотометрического определения его азореагентам ПАН в органической фазе. Выявлен механизм экстракции и комплексообразования в органической фазе. Определён составы строения комплексов, сделаны определенные выводы о повышении селективности и чувствительности фотометрических методов определений элементов и о наиболее ценных в аналитическом отношении реагентах.

Таким образом, разработанная методика определения сурьмы с ПАН отличается высокой избирательностью, чувствительностью, простотой выполнения и экспрессностью, рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод пылей и кеков, концентратов, руд и других сложных по химическому составу материалов без предварительного отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бастркова Е.И., Попова Т.В., Экстракционно-фотометрическое определения сурьмы с метиленовым голубым. Завод. лаб. 1990 Т. 56, №36, – С. 1-2.
2. Шевчук И.А., Жан Лун. Способ экстракционно-фотометрического определения сурьмы. Авт. свид. 1453326 СССР. МКИ 00. № 31/22. Донецкий ун-т, № 4089920/31-26. Опул. 23.01.59. Бюл. № 3.
3. Shen N., Chu W., Wei F., Zhu V. Спектрофотометрическое определения трехвалентной сурьмы в сточной воде с использованием 2-(5-бром-2, пиридилазо - 5- диэтиламинофенола // Chew. анал. -1988, Т. 33, № 4, – С. 527 - 530.
4. Чапрасова Л.В., Ташходжиев А.Т., Умарова Л.А. Комплексообразование и экстракция сурьмы (III) с некоторыми азосоединениями на основе пиридина. Узбекский химический журнал, 1986, № 2, – С. 7-10.

5. Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Отакузиева В.У., Каюмова И.К., Понамарева Т.В., Гиясов А.Ш. Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе. Москва, изд-во: Химия и биология. – 2019. – Вып. 8. – С. 12–29.
6. Рахматуллаева Н.Т., Турабджанов С.М., Гиясов А.Ш., Рахимова Л.С. Избирательное экстракционное извлечение сурьмы (V) и фотометрическое определение её с 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (ПАН) непосредственно в органической фазе. Москва, изд-во: Химия и биология, Universum, 2021, – С. 31-39.
7. Алексеев В.П. Количественный анализ. И.: Химия, 1972, – С. 395.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1976. – С. 224.
9. Митчел Д.Ж., Смит Д. Акватметрия. М.: Химия, 1980. – С. 345-354.
10. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М.: Наука, 1973. – С. 25–59.
11. Фомина А.И., Агринская Н.А., Золотов Ю.А., Серякова И.В. Взаимодействие сурьмы (III) с 5 – (2 – пиридилазо) – 2 – моноэтиламином крелозом в бензольном экстракте. – Журн. анал. хим., 1971. – Т.26. – №12. – С. 2376.
12. Фомина А.И. Комплексообразование сурьмы (III) в бензольном экстракте в его аналитическое применение. Автореф. дис. канд. хим. наук. Новочеркасск, 1972, – С. 20.