

УДК 541.183

Й. С. Балог, В. А. Андрух, И. М. Мага

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА (IV) АСТРАФЛОКСИНОМ

Исследованы условия образования и экстракции ионных ассоциатов теллура (IV) с хлорид-ионами и астрафлосином. В кислой среде комплексы экстрагируются ароматическими углеводородами и сложными эфирами уксусной кислоты. При 550 нм условный молярный коэффициент светопоглощения экстрагируемого соединения в амилацетате составляет $1.12 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения теллура в полупроводниковых материалах.

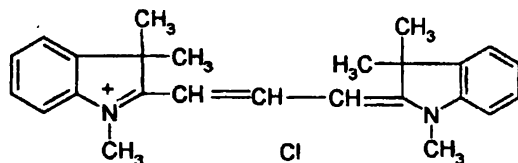
Для определения микроколичеств элементов широко применяются экстракционно-фотометрические методы, основанные на образовании ионных ассоциатов (ИА) их галогенидных комплексов с основными красителями. В качестве таких реагентов на теллур изучены бутилродамин С [1], этилродамин С [2], виктория голубой 4R [3], бриллиантовый зеленый [4], метиловый фиолетовый [5], малахитовый зеленый и голубой основной бязюзовый [6].

Сравнение экстракционно-фотометрических методов определения теллура показывает, что определение в виде ИА основано на экстракции из бромидных и иодидных растворов. В литературе практически отсутствуют сведения об экстракции ИА теллура (IV) из хлоридных растворов. Изучение данного вопроса актуально, так как устойчивость хлоридных комплексов ряда металлов значительно меньше, чем бромидных и иодидных комплексов, и поэтому можно рассчитывать на повышение избирательности извлечения ИА теллура (IV) из хлоридных систем.

В настоящей работе исследованы условия образования и экстракции теллура (IV) с хлорид-ионами и астрафлосином (АФ) и разработан экстракционно-фотометрический метод определения теллура.

Предлагаемый реагент синтезирован и очищен по общей методике, применяемой для синтеза симметричных карбоцианинов [7] в Институте органической химии НАН Украины в Киеве.

Формула астрафлосина: хлорид 1,3,3-триметил-2-[5-(1,3-дигидро-1,3,3-триметил-2Н-индол-2-илиден)-1,3-тридиенил]-3Н-индолия (сокращенное название N,N'-диметил-индокарбоцианина хлорид или хлорид АФ).



Хлорид АФ — кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета, растворимое в спиртах, ацетоне, диметилформамиде, воде и не растворимое в углеводородах и CCl_4 . Максимум светопоглощения в водных растворах наблюдается при 538 нм ($\epsilon = 1.41 \cdot 10^5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Константы протонизации и гидролиза красителя равны: $\text{p}K_{\text{пр}} = -1.82$, $\text{p}K_{\text{г}} = 13.55$ [8].

В отличие от трифенилметановых и родаминовых красителей АФ обладает высокой стойкостью к протонизации и интенсивностью окраски в кислых растворах. Его водные растворы устойчивы на протяжении 2 месяцев. Это позволило применить АФ для повышения чувствительности определения теллура (IV) путем экстракции его ИА из хлоридных растворов.

Исходный $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор теллура (IV) готовили из теллурита натрия квалификации "х. ч.". Растворы с меньшей концентрацией получали соответствующим разбавлением исходного раствора в день эксперимента. Требуемую концентрацию хлорид-ионов в растворе создавали добавлением LiCl ("х. ч."). Водный раствор красителя АФ ($1 \cdot 10^{-3}$ М) готовили по точной навеске хлоридной соли препарата. Кислотность водной фазы регулировали добавлением серной и фосфорной кислот. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью фотоколориметра "КФК-2 МП"; спектры поглощения снимали с помощью спектрофотометра "СФ-18"; рН растворов контролировали иономером "ЭВ-74" со стеклянным электродом.

В пробирки с притертыми пробками вводили 0.2 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора теллурита натрия, определенное количество 5 М LiCl, 0.5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М красителя, создавали необходимую кислотность среды, разбавляли водой до 5 мл и экстрагировали равным объемом органического растворителя в течение 1 мин. После расслоения фаз экстракты центрифугировали и измеряли оптическую плотность органического слоя. Параллельно проводили контрольный опыт.

Установлено, что теллур (IV) с хлорид-ионами и АФ образует ИА, которые экстрагируются органическими растворителями. Лучшие результаты получены при использовании бензола, толуола и амилацетата.

Выяснены оптимальные условия образования и экстракции ИА теллура (IV). При экстракции ИА теллура (IV) толуолом оптимальная концентрация серной кислоты составляет 3.0—3.8 М, а фосфорной — 7.8—8.6 М. Аналогично изучали экстракцию ИА теллура (IV) амилацетатом, однако при этом возрастает экстракция простой хлоридной соли АФ, что уменьшает чувствительность метода. Обнаружено, что при экстракции ИА амилацетатом из смеси кислот $H_2SO_4-H_3PO_4$ извлечение хлорида АФ (контрольный опыт) незначительно ($A_k = 0.05-0.07$) и разница оптической плотности ($\Delta A = A - A_k$) для экстрактов ИА максимальна (рис. 1, кривые 3, 4). По-видимому, роль более сильной кислоты (H_2SO_4) выражается в процессе комплексообразования Те (IV), а фосфорной, кроме этого, и в процессе высаливания ИА. Уменьшение оптической плотности экстрактов ИА при увеличении концентрации как индивидуальных, так и смеси кислот, связано с протонированием молекулы красителя и образованием его малоокрашенной и неэкстрагируемой формы (RH^{2+}).

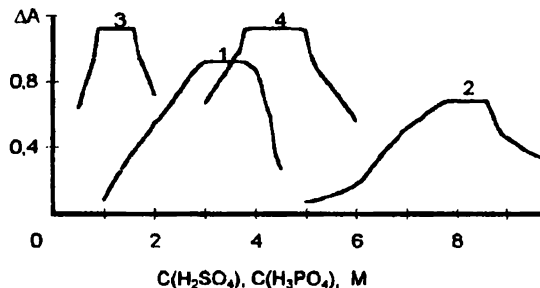


Рис. 1. Зависимость оптической плотности толуольных (1, 2) и амилацетатных (3, 4) экстрактов ИА теллура (IV) с АФ от кислотности водной фазы: 1 — H_2SO_4 ; 2 — H_3PO_4 ; 3, 4 — влияние суммарной концентрации кислот: 4 М H_3PO_4 + переменная $C_{H_2SO_4}$ (3), 1.5 М H_2SO_4 + переменная $C_{H_3PO_4}$ (4). Концентрация: Те (IV) — $2 \cdot 10^{-5}$, LiCl — 1.4, АФ — $1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda = 558$ нм (1, 2), 550 нм (3, 4); здесь и на рис. 2, 3 $l = 0.5$ см.

При извлечении из солянокислой среды степень экстракции теллура (IV) заметно снижается и, одновременно, возрастает оптическая плотность контрольного опыта, что приводит к резкому понижению чувствительности определения (таблица). Влияние концентрации хлорид-ионов на экстракцию ИА теллура (IV) показана на рис. 2. С увеличением концентрации LiCl степень извлечения ИА увеличивается и, достигнув максимума, остается постоянной в некотором интервале C_{LiCl} . При дальнейшем увеличении концентрации хлорид-ионов (с помощью LiCl) оптическая плотность экстрактов падает, что, по-видимому, связано с образованием более сложных оксихлоридных

Спектрофотометрические характеристики экстрактов ИА теллура с АФ

Экстрагент	Состав водной фазы, М				λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, $\frac{DM^2}{MOLE \cdot CM}$
	$[H_2SO_4]$	$[H_3PO_4]$	$[HCl]$	$[LiCl]$		
Бензол	0.9—1.6	3.8—5.0	—	1.2—1.6	556	10.0
Толуол	1.0	4.0	—	1.4	558	6.71
	3.4	—	—	1.2	558	9.2
	—	8.0	—	1.2	558	6.80
Ксилол	—	—	2.9	1.0	556	1.85
	1.0	4.0	—	1.4	558	4.35
Псевдокумол	1.0	4.0	—	1.4	558	3.29
Амилацетат	1.0	4.0	—	1.4	550	11.2
Изоамилацетат	1.0	4.0	—	1.4	550	9.88
Бутилацетат	1.0	4.0	—	1.4	550	9.27
Этилацетат	1.0	4.0	—	1.4	544	0.79

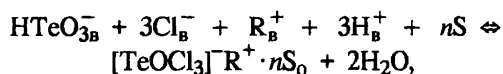
комплексов теллура с более высоким зарядом ($TeOCl_4^{2-}$, $TeOCl_3^{3-}$ и др.), которые не экстрагируются в виде ИА. Оптимальная концентрация АФ в водной фазе составляет $(0.5-2.0) \cdot 10^{-4}$ М.

Максимумы поглощения экстрактов ИА теллура (IV) с АФ находятся при 550—560 нм (см. таблицу). Значения условных молярных коэффициентов светопоглощения ($\epsilon_{усл}$) рассчитывали для каждой экстракционной системы на основании спектров светопоглощения экстрактов ИА теллура (IV) с АФ по формуле $\epsilon_{усл} = \Delta A / Cl$ (ΔA — разница оптических плотностей экстрактов ИА и контрольного опыта, без Те (IV), C — концентрация Те (IV), моль \cdot дм $^{-3}$, l — толщина кюветы, см). Значение $\epsilon_{усл}$ характеризует степень извлечения ИА теллура (IV) в различных условиях экстракции для различных органических растворителей. Максимальное значение $\epsilon_{усл}$ достигается при извлечении амилацетатом из смеси $H_2SO_4-H_3PO_4$ ($1.12 \cdot 10^5$ дм $^3 \cdot$ моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$). На рис. 3 показаны спектры поглощения комплексов при извлечении бензолом, толуолом и амилацетатом.

Состав экстрагирующихся ИА определяли в оптимальных условиях комплексообразования и экстракции различными фотометрическими методами. Для установления соотношений Те (IV):Cl и Те (IV):R $^+$ методом сдвига равновесия строили билогарифмическую зависимость $\lg A/(A_0 - A)$ от $\lg [Cl]$ и $\lg [R^+]$ соответственно. Тангенс угла наклона близок к 3 и 1, что указывает на соотношение компонентов в экстрагируемых ИА Те (IV):Cl $^+$:R $^+$ = 1:3:1. Изомолярная серия системы Те (IV) — R $^+$ (АФ) ($C_{Te(IV)} + C_{R^+} = 5 \cdot 10^{-5}$ М) характеризуется максимумом (по ΔA_{max}) выхода экстракции ИА

независимо от природы экстрагента при $Te(IV):R^+ = 1:1$. Соотношение $Te(IV):Cl^-$ определяли также методом относительного выхода на основании кривой в координатах $\Delta A / C_{Cl^-} - \Delta A / A_0$ при $C_{Te(IV)} = 2 \cdot 10^{-5}$ М. После определения максимума относительного выхода ($\Delta A / C_R$) рассчитывали стехиометрический коэффициент n (число хлорид-ионов в однозарядном, экстрагируемом в виде ИА ацидокомплексе $Te(IV)$), значение которого равно 3. Можно предположить, что ионный ассоциат имеет состав $[TeOCl_3]^- R^+$, где R^+ — катион красителя АФ.

Равновесие образования и экстракции ИА теллура (IV) можно представить в следующем виде:



где S — органический растворитель.

Равновесие экстракции окрашенных ИА устанавливается за 30–60 с и оптическая плотность экстрактов устойчива в течение нескольких часов. Светопоглощение окрашенных экстрактов подчиняется закону Бера в диапазоне 0.01–8.0 мкг/мл. Предел обнаружения теллура, рассчитанный по 3 σ -критерию, составляет 0.01 мкг/мл.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения теллура (IV). Определению не мешают щелочные, щелочно-земельные металлы, алюминий, 1000-кратные количества мышьяка, селена, германия, висмута, 100–500-кратные количества цинка, кадмия, никеля, кобальта и марганца. Мешают определению Au (III), Tl (III), Sb (V), Hg (II), Ga (III) и Cu (I).

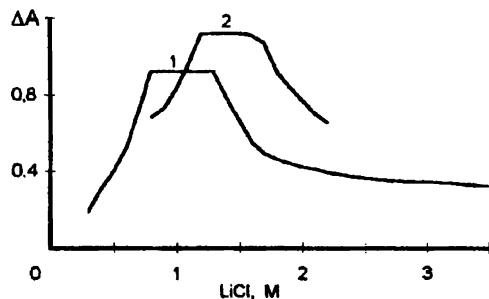


Рис. 2. Зависимость оптической плотности толуольных (1) и амилацетатных (2) экстрактов ИА теллура (IV) с АФ от концентрации хлорид-ионов: 1 — 3.4 М H_2SO_4 ; 2 — 1.0 М H_2SO_4 + 4.4 М H_3PO_4 . Концентрация: $Te(IV) = 2 \cdot 10^{-5}$, АФ — $1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda = 558$ нм (1), 550 нм (2).

В градуированные пробирки с притертыми пробками вносят аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую 0.05–4.0 мкг $Te(IV)$, добавляют 0.8 мл серной кислоты (1:1), 1.5 мл концентрированной фосфорной кислоты, 0.6 мл 12.5 М раствора LiCl, 0.6 мл раствора красителя АФ и дистиллированную воду до общего объема 5 мл. Раствор перемешивают, приливают 5 мл амилацетата или

толуола и экстрагируют в течение 1 мин. Органическую фазу тщательно отделяют, центрифугируют и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм в кюветах $l = 0.5$ см относительно экстракта контрольного опыта. Содержание теллура находят по градуировочному графику, построенному аналогично.

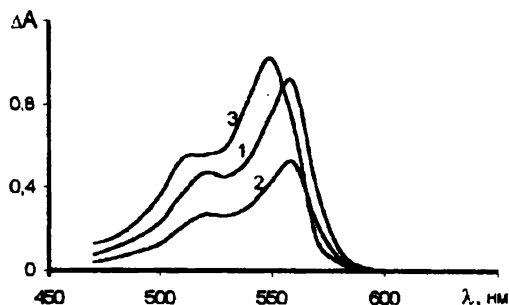


Рис. 3. Спектры поглощения экстрактов ИА теллура (IV) с АФ при извлечении бензолом (1), толуолом (2) и амилацетатом (3) из смеси кислот $H_2SO_4-H_3PO_4$. Концентрация: $Te(IV) = 2 \cdot 10^{-5}$ М; 1 М H_2SO_4 + 4 М H_3PO_4 .

Предлагаемая методика на основе системы $Te(IV)-LiCl-H_2SO_4(H_3PO_4)$ — астрафлорксин — амилацетат характеризуется более высокой чувствительностью ($\epsilon = 1.12 \cdot 10^5$ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) по сравнению с известными фотометрическими методами определения теллура. В отличие от этих методов для получения ацидокомплекса теллура (IV) вместо иодид- или бромид-ионов нами предложены хлорид-ионы. Образующиеся ИА $TeOCl_3^-$ с АФ экстрагируются избирательно по отношению к некоторым элементам (Bi (III), Cd (II) и др.). Кроме этого, в отличие от иодидных или бромидных систем, использование экстракции из хлоридных растворов позволяет определять теллур (IV) в присутствии селена (IV). К преимуществам предлагаемой методики можно отнести и более широкий диапазон определяемых концентраций теллура (IV), а также устойчивость окраски реагента (астрафлорксина) в кислых растворах, обеспечивающую хорошую воспроизводимость результатов определения.

РЕЗЮМЕ. Досліджено умови утворення комплексів телуру (IV) з хлорид-іонами та астрафлорксином. У кислому середовищі комплекси екстрагуються ароматичними вуглеводнями та складними ефірами оцтової кислоти. При 550 нм молярний коефіцієнт світлопоглинання в амилацетаті становить $1.12 \cdot 10^5$ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Розроблено методику екстракційно-фотометричного визначення телуру в напівпровідникових матеріалах.

SUMMARY. The conditions of tellurium (IV) complexation with chloride ions and Astra Phloxine were studied. In acidic medium the complexes were extracted by aromatic hydrocarbons and acetic esters. The molar absorptivity in amyl acetate at 550 nm wavelength is $1.12 \cdot 10^5$ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. The extraction-photometric method of tellurium determination in semiconductor materials was developed.

1. Скрипчук В. Г., Мурашова В. И. // Журн. аналит. химии. —1974. -29, № 9. -С. 1823—1830.
2. Бочкарева И. А., Блюм И. А. // Там же. -1975. -30, № 5. -С. 874—882.
3. Киш П. П., Кременева С. Г. // Там же. -1970. -25, № 11. -С. 2200—2203.
4. Багбанлы И. Л., Багбанлы Е. И., Рустамов Е. Х. // Азерб. хим. журн. -1976. -№ 1. -С. 110—112.
5. Раманаускас Э. И., Жиленайте М. В. // Научн. тр. высш. учеб. заведений ЛитССР. Химия и хим. технология. -1969. -№ 11. -С. 57—62.
6. Раманаускас Э. И., Жиленайте М. В. // Там же. -1970. -№ 12. -С. 27—31.
7. Hamer F. The cyanamine dyes and related compounds. -New York; London: J. Wiley et Sons, Inc., 1964. -P. 95—96.
8. Й. С. Балог, П. П. Киш, А. А. Ищенко и др. // Журн. аналит. химии. -1990. -45, № 3. -С. 481—490.

Ужгородский университет
 Университет им. П. Й. Шафарика, Словакия

Поступила 21.05.98

УДК 541.183.1:543.3

А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI) ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Изучены и оптимизированы условия сорбционного концентрирования и разделения Mo(VI) и W(VI) на полифункциональных сорбентах в присутствии КПАВ. Разработана спектрофотометрическая методика определения Mo(VI) в сплавах на никелевой основе с предварительным сорбционным отделением элементов макроосновы, элемента-аналога W(VI), а также элементов, мешающих его фотометрической реакции с карбоксилдиоксихроменолом без проведения дополнительных аналитических процедур.

Сходство свойств молибдена и вольфрама обуславливает сложность их определения при совместном присутствии, особенно в области малых концентраций. При этом необходимо учитывать формы нахождения Mo(VI) и W(VI) в анализируемых растворах, склонность к гидролизу и образованию смешанных анионов, особенности комплексообразования. Наряду с экстракционными, наиболее приемлемыми для концентрирования и разделения указанных элементов-аналогов являются сорбционные методы.

В работе [1] показана относительно высокая селективность сильноосновных анионов к тиокомплексам молибдена в присутствии вольфрама. Известно использование сорбции фторидных, нитратных, карбоксилатных, цитратных и других комплексов Mo(VI) и W(VI) на ионитах с последующей их дифференциальной десорбцией и приемлемым методом раздельного определения [2—4].

Для концентрирования молибдена и вольфрама, а в некоторых случаях и их разделения, используются хелатообразующие сорбенты с комплексообразующими фрагментами на органической матрице; например, гидроксамовыми, дитиокарбаминатными, иминодиацетатными, пирогаллоловыми и др. [5—7]. Однако, анализируя рассматриваемые методики, следует отметить, что они, как правило, не отличаются одновременно высокой чувствительностью, избирательностью и экспрессностью.

Ранее [8, 9] нами показана возможность концентрирования и разделения Mo(VI) и W(VI) с использованием полифункциональных сорбентов (ПФС) на основе катионита КУ-2-8 и аминокислот.

В данной работе исследованы и оптимизированы условия сорбционного концентрирования и разделения микроколичеств указанных элементов ПФС с фрагментами аспарагиновой кислоты (КУ-2-8-Asp), глутаминовой (КУ-2-8-Glu) и гистидина (КУ-2-8-His). Для достижения поставленной цели изучены физико-химические закономерности и особенности сорбционного взаимодействия Mo(VI) и W(VI) с ПФС, а также для сравнения с исходной матрицей КУ-2-8, в зависимости от pH и ионной силы среды, присутствия ионов Cu(II), Fe(III), Cr(III) и КПАВ-этония (ЭТ) и цетилпиридиний хлорида (ЦП)₃.

В работе использовали исходные $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворы, содержащие исследуемые ионы, которые готовили растворением особо чистых металлов, их оксидов или солей. Рабочие растворы, содержащие $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответствующего иона металла или КПАВ, готовили в день проведения эксперимента.

Аналитический контроль за процессом сорбции осуществляли спектрофотометрически: молибден(VI) с карбоксилдиоксихроменолом (КДХ) [10], вольфрам(VI) с фенилфлуороном [11].

Методика изучения сорбции заключалась в следующем. В стаканчики емкостью 50 мл вносили 10 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л молибдена (VI) и вольфрама (VI), доводили до заданного значения pH добавлением растворов HCl и NaOH. Полученные рабочие растворы количественно переносили в конические колбы на 200 мл, содержащие 0.1—0.3 г соответствующего сорбента, и доводили общий объем сорбционной системы до 100 мл растворами HCl и NaOH с заданным значением pH. Составленные таким