

БА1754408р.

Министерство высшего и среднего специального образования БССР
БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И. ЛЕНИНА

На правах рукописи

Цыганов Александр Риммович

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА И
КАДМИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ

02.00.02 - аналитическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Бел. ун-т
1984 г.

Минск-1981

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Белорусского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. В.И. Ленина.

Научные руководители: член-корр. АН БССР, заслуженный деятель науки БССР, доктор химических наук, профессор Старобинец Г.Л.

кандидат химических наук, доцент
Рахманько Е.М.

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук
Тананайко М.М. (Киевский государственный университет)
с.н.с., кандидат химических наук
Ганаго Л.И. (институт физики твердого тела и полупроводников АН БССР)

Ведущее высшее учебное заведение — Вильнюсский государственный университет им. В. Капсукаса.

Защита диссертации состоится 29 сентября 1981 года в 14 часов на заседании специализированного Совета К056.03.04 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени государственном университете имени В.И. Ленина (220080, г. Минск, 80, университетский городок, химический корпус, ауд. 201).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгосуниверситета им. В.И. Ленина.

Автореферат разослан

Ученый секретарь специализированного
Совета, доцент

А.И.Лесникович

Ба 1754409.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее десятилетие кадмий, висмут и их соединения находят все возрастающее применение в химической, ядерной, полупроводниковой промышленности и в других отраслях техники и народного хозяйства. В связи с этим возникает необходимость разработки избирательных и высокочувствительных методов их определения.

Для определения как висмута, так и кадмия в различных объектах разработано большое количество методик. Физические методы анализа (атомноабсорбционный, атомнофлуоресцентный и др.) и электрохимические (полярографический, потенциометрический и др.) позволяют определить следовые количества этих элементов. Однако величина сигнала сильно зависит от состава основы. Для многих объектов стандартные образцы отсутствуют. Поэтому определение данных металлов в следовых количествах в отсутствии стандартных образцов, близких по составу к анализируемым, часто носит полуколичественный характер. Использование химических методов анализа для определения висмута и кадмия не обеспечивает необходимой в настоящее время чувствительности. Фотометрические методы анализа этих элементов (с дитизоном, с основными красителями и др.) обладают достаточно высокой точностью и чувствительностью, но большинство из них малоселективны. Поэтому разработка экстракционно-фотометрических методик определения этих металлов является актуальной задачей, нуждающейся в решении.

Для определения малых концентрация ряда металлов нашли широкое применение высокомолекулярные амины. Соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАС) обладают рядом преимуществ по сравнению с аминами: у них меньшая степень ассоциации, они позволяют работать как в кислых, так и в щелочных средах, проявляя при этом большую избирательность обмена.

Однако в литературе отсутствуют данные о значении констант обмена галогенидных комплексов большинства металлов на стандартный ион. Это объясняется, в основном, отсутствием простого и надежного метода определения констант обмена высокогидрофобных металлокомплексных анионов на стандартный анион.

На кафедре аналитической химии БГУ им. В.И. Ленина разработан такой метод, основанный на использовании кислотных красителей в качестве промежуточных ионов. Этот метод широко использо-

10.12.2009



ван в настоящей работе для изучения обмена галогенидных комплексов висмута и кадмия.

Целью настоящей работы явилось установление основных факторов, влияющих на избирательность анионообменной экстракции (природа и концентрация лиганда, экстрагента, растворителя, pH) галогенидных комплексов кадмия и висмута четвертичными аммониевыми солями и использование полученных данных для разработки экстракционно-фотометрических методик определения висмута и кадмия.

Научная новизна. Впервые рассчитаны термодинамические константы обмена галогенидных комплексов кадмия и висмута на ряд анионов. Впервые определены константы анионообменного сродства ряда красителей (тропеолин O, тропеолин OO, тропеолин OOO, бенгальский розовый, бутиловый оранжевый) и галогенидных комплексов висмута и кадмия по отношению к одному и тому же стандартному иону (хлорид-ион).

В работе установлены основные факторы, влияющие на избирательность анионообменной экстракции (природа и концентрация лиганда, экстрагента, растворителя, pH). Выяснен состав экстрагируемых галогенидных комплексов висмута и кадмия ЧАС.

Разработаны высокочувствительные экстракционно-фотометрические методики определения висмута и кадмия с ЧАС, которые превосходят по селективности ранее известные.

Практическая ценность работы. Разработанные методики являются высокочувствительными, высокоизбирательными, отличаются простотой выполнения, точностью и хорошей воспроизводимостью результатов. Методики внедрены в ЦЗЛ Гомельского завода радиотехнологического оснащения и в учебный процесс на кафедре аналитической химии БГУ им. В.И. Ленина.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Влияние природы растворителя и противоиона на равновесия анионообменной экстракции кислотных красителей четвертичными аммониевыми солями.
2. Прогнозирование констант обмена кислотных красителей на стандартный хлорид-ион с помощью метода инкрементов.
3. Метод изучения условных и термодинамических констант обмена галогенидных комплексов металлов.
4. Влияние природы и концентрации лиганда, pH, природы растворителя и противоиона на равновесия анионообменной экстракции галогенидных комплексов висмута и кадмия.
5. Методики экстракционно-спектрофотометрического определения

висмута и кадмия в различных объектах.

Апробация работы. Основные материалы диссертации доложены на III-ей Всесоюзной конференции по аналитической химии (г. Минск, 1979), на Уральской конференции "Новые физико-химические методы анализа материалов металлургической, машиностроительной промышленности и объектов окружающей среды" (г. Свердловск, 1980), на Республиканской межвузовской конференции молодых ученых-химиков (г. Минск, 1979), на Республиканском семинаре "Химические и физико-химические методы анализа" (г. Минск, 1979).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 работ в виде статей и тезисов докладов, получено одно положительное решение по заявке на авторское свидетельство.

Объем и структура работы. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 213 ссылок.

В литературном обзоре рассмотрены вопросы определения, концентрирования и разделения металлов с использованием ЧАС и аминов в качестве экстрагентов. Дается обзор методик определения висмута и кадмия. В экспериментальной части (гл. II) описаны методики исследований. Главн III и IV содержат полученные результаты, их обсуждение, а также описание разработанных экстракционно-фотометрических методов определения висмута и кадмия и их практического применения для анализа различных объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились при 293[±]К. Были использованы следующие четвертичные аммониевые соли (ЧАС): тринонилоктадециламмония (ТНОДА), трибутилоктадециламмония (ТБОДА), триоктилоктадециламмония (ТООДА), метилдигексилонктадециламмония (МДГОДА), этилдиамилонктадециламмония (ЭДАОДА), триизамилонктадециламмония (ТИАОДА), метилтриоктиламмония (МТОА), тетраоктиламмония (ТОА), нонилдцетилонктадециламмония (НЦОДА), диметилдилаурилламмония (ДМДЛА), метилтриамилламмония (МТАА), тетраамилламмония (ТАА).

Иодидные соли МТОА, ТОА, ДМДЛА, МТАА, ТАА были получены алкилированием соответствующими иодистыми алкилами диоктил-, дилаурил- и диамиламинов. Остальные ЧАС были получены ступенчатым алкилированием октадециламина и затем очищались от примесей аминов и про-

дуктов осмоления в экстракционной системе октан-диметилформамид. Очищенный продукт содержал не менее 98% основного вещества. Содержание аминов не превышало 0,01-0,05%.

Были использованы следующие красители квалификации "чда": α -динитрофенол (α -ДНФ), пикриновая кислота (ПК), метиловый оранжевый (МО), метиловый красный (МК), тропеолин-00 (ТОО), тропеолин 0 (ТО), тропеолин 000 (ТООО), бенгальский розовый (БР) и бутиловый оранжевый (БО). Последний был синтезирован из дибутиланилина и диазосоединения на основе сульфаниловой кислоты. Очистка красителей производилась экстракцией и перекристаллизацией. Органические растворители очищали перегонкой. Стандартные растворы готовили из металлического висмута и кадмия марки "осч".

Измерения производили на спектрофотометрах СФ-4 и ААС-1. Кислотность растворов контролировали на рН-метре рН-340 со стеклянным электродом. Решения уравнений взаимосвязи экстрагируемости и концентрации галогенид ионов производилось в вычислительном центре БГУ им. В.И. Ленина на ЭВМ типа "Минск-22" и "Минск-32". Измерения на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-1 производились в институте физики АН БССР.

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Из табл. I видно, что значения $K_{An}^{MO^-}$ в толуоле, как правило, большие величины. Это обусловлено эффектом гидрофобных взаимодействий. Справедливость этого заключения подтверждается тем, что у красителей, имеющих одинаковые моногенные группы, наблюдается четкая корреляция между значениями констант обмена и размерами гидрофобного радикала. Так, например, $\lg K_{ce}^{TOO^-}$ больше $\lg K_{ce}^{MO^-}$ примерно на 1,5 порядка, $\lg K_{ce}^{BO^-}$ больше $\lg K_{ce}^{MO^-}$ примерно на 3,5 порядка.

Термодинамическая выгодность распределения органических веществ между фазами определяется гидрофобными взаимодействиями. Инкремент радикалов в свободную энергию распределения обусловлен, в основном, процессом разрушения гидрофобной гидратации в непосредственной близости от их поверхности и восстановлением нормальной структуры воды вслед за их переходом в органическую фазу, а поэтому распределение радикалов практически не зависит от природы органического растворителя. Инкременты полярных групп, наоборот, в значительной мере определяются природой экстрагента.

Таблица I

Константы обменной экстракции ЧАС (растворитель - толуол)

Ан ⁻	МК ⁻		Br ⁻		SO ⁻		TIO ⁻		MO ⁻		MK ⁻		An ⁻	
	К	An ⁻	К	An ⁻	К	An ⁻	К	An ⁻	К	An ⁻	К	An ⁻	К	An ⁻
CP ⁻	5,7.10 ⁵	8,2.10 ⁷	7,4.10 ⁶	4,8.10 ⁹	5,0.10 ⁷	1,6.10 ⁶	2,1.10 ³	-	-	-	-	-	-	-
Br ⁻	2,4.10 ⁴	3,4.10 ⁶	3,1.10 ⁵	2,0.10 ⁸	2,1.10 ⁶	6,6.10 ⁴	87,5	2,4.10	2,4.10	2,4.10	2,4.10	2,4.10	2,4.10	2,4.10
J ⁻	1,7.10 ²	2,4.10 ⁴	2,2.10 ³	1,4.10 ⁶	1,5.10 ⁴	4,7.10 ²	0,62	3,4.10 ³	3,4.10 ³	3,4.10 ³	3,4.10 ³	3,4.10 ³	3,4.10 ³	3,4.10 ³
PO ⁻ ₄	2,8	4,1.10 ²	3,7.10	2,4.10 ⁴	2,5.10 ²	8,0	0,01	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵
CNS ⁻	38	5,5.10 ³	4,9.10 ²	3,2.10 ⁵	3,3.10 ³	1,0.10 ²	0,14	1,5.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,5.10 ⁴	1,5.10 ⁴
NO ⁻ ₃	3,8.10 ³	5,5.10 ⁵	4,9.10 ⁴	3,2.10 ⁷	3,3.10 ⁵	1,0.10 ⁴	14	1,5.10 ²	1,5.10 ²	1,5.10 ²	1,5.10 ²	1,5.10 ²	1,5.10 ²	1,5.10 ²

5

Среднеквадратичная погрешность определения констант обмена не превышает ±10%

Согласно принципу аддитивности, свободная энергия распределения молекулы между фазами, в первом приближении, складывается из энергий распределения отдельных групп. Имеющийся в настоящее время обширный экспериментальный материал позволяет рассчитывать инкременты различных групп в логарифм константы обмена. Это делает возможным априорное прогнозирование констант обмена.

В табл. 2 приведены значения $\lg K_{ce}^{KP-}$, найденные экспериментально и рассчитанные на основе принципа аддитивности.

Таблица 2

Значения $\lg K_{ce}^{KP-}$		
$\lg K_{ce}^{KP-}$	Найдено	Рассчитано
$\lg K_{ce}^{60-}$	9,68	9,80
$\lg K_{ce}^{T00-}$	7,70	7,59
$\lg K_{ce}^{T0-}$	1,50	1,47
$\lg K_{ce}^{T000-}$	5,00	5,13
$\lg K_{ce}^{60-}$	6,90	6,94

Ниже приведены примеры применения метода инкрементов.

Логарифм K_{ce}^{60-} рассчитан по уравнению:

$$\lg K_{ce}^{60-} = \lg K_{ce}^{MO-} + 6J_{-CH_2-} = 6,20 + 3,60 = 9,80$$

Логарифм K_{ce}^{T00-} рассчитан по уравнению

$$\lg K_{ce}^{T00-} = J_{<\textcircled{O}>-N<\textcircled{O}>-} + J_{-N=N-} + \lg K_{ce}^{<\textcircled{O}>SO_3^-} = 4,21 + 1,20 + 2,18 = 7,59$$

Приведенные примеры иллюстрируют эффективность метода инкрементов.

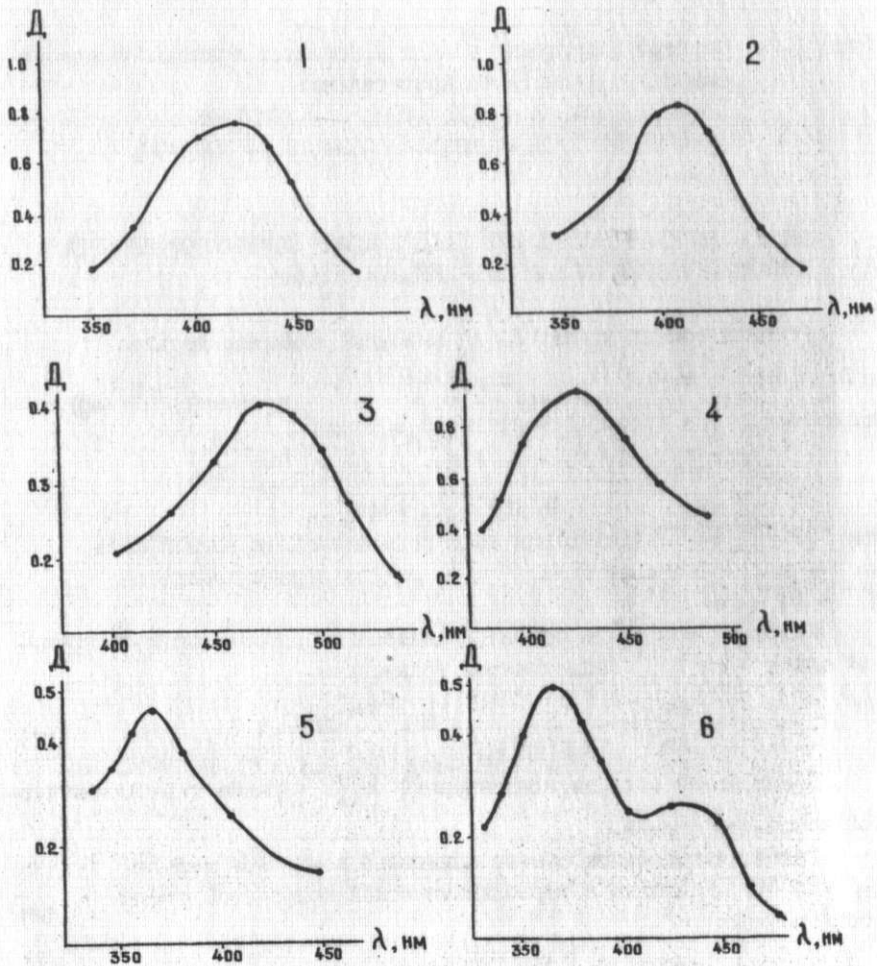
Существенное влияние на значения $\lg K_{ce}^{KP-}$ оказывает природа органического растворителя.

Добавки октанолу к толуолу снижают сродство большинства красителей к жидкому аниониту, что объясняется сильнее выраженной сольватацией галогенид-иона молекулами спирта по сравнению с толуолом. Аналогичный, но слабее выраженный эффект проявляют добавки хлороформа к толуолу, что обусловлено наличием атома водорода, проявляющего слабо кислые свойства. Мало влияют на анионообменное

сродство инертные и основные растворители: октан, амилацетат, CCl_4 .

Абсолютные значения $K_{\lambda n}^{np-}$ зависят от природы противоиона. Наибольшие значения констант обмена наблюдаются в случае гидрофильных противоионов Cl^- , Br^- , а наименьшие в случае гидрофобных противоионов.

Спектры светопоглощения ионных ассоциатов ЧАОКР в толуоле приведены на рис. 1-7.



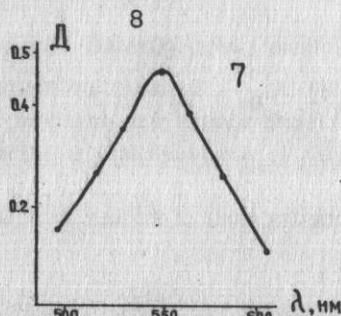
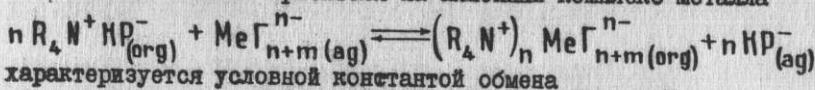


Рис. 1-7. Спектры поглощения ионных ассоциатов трионилоктадецил-аммония с кислотными красителями:
 1 — ТНОДАМО, 2 — ТНОДАТОО, 3 — ТНОДАМК,
 4 — ТНОДАВО, 5 — ТНОДА α-ДФФ, 6 — ТНОДАПК,
 7 — ТНОДАБР

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА И КАДМИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Реакция обмена красителя на анионный комплекс металла



характеризуется условной константой обмена

$$K'_{KP^-} = \frac{[(R_4 N^+)_n Me \Gamma_{n+m}^{n-}]_{org} [KP^-]_{aq}^n}{[R_4 N^+ KP^-]_{org}^n [Me]_{aq}} \quad (1)$$

где $[Me]_{aq}$ — концентрация всех форм металла в водной фазе;
 m — валентность металла, n — модуль заряда комплекса,
 Γ^- — Cl^-, Br^-, I^- .

Условная константа обмена красителя на однозарядный минеральный анион An^- K'_{An^-} описывается уравнением

$$K'_{An^-} = \frac{[R_4 N^+ KP^-]_{org} [An^-]_{aq}}{[R_4 N^+ An^-]_{org} [KP^-]_{aq}} \quad (2)$$

В идеальной области концентраций K'_{An^-} равна термодинамической константе обмена.

Условная константа обмена анионного комплекса металла K' на An^- или KP^- связана с термодинамической константой обмена $K_{терм.}$ соотношениями

$$K'_{An^-} = K_{терм.} \quad (3)$$

$$K'_{An^-} Me \Gamma_{n+m}^{n-} = (K_{An^-}^{KP^-})^n \cdot K'_{KP^-} Me \Gamma_{n+m}^{n-} \quad (4)$$

где α — коэффициент побочной реакции иона Me_{n+m}^{z+} , равный отношению концентрации всех форм металла в водной фазе к концентрации экстрагируемой формы в водной фазе.

Используя уравнения (1)₂, (2), (3), получим уравнение (5), позволяющее рассчитывать $K_{An^-}^{Me_{n+m}^{z+} (терм.)}$

$$K_{An^-}^{Me_{n+m}^{z+} (терм.)} = \left(K_{An^-}^{HP^-} (терм.) \right)^n \alpha K_{HP^-}^{Me_{n+m}^{z+}}$$

Описанным методом нами были определены термодинамические и условные константы обмена галогенидных комплексов висмута и кадмия на различные минеральные ионы.

Методом билогарифмической зависимости установлено, что висмут экстрагируется четвертичными аммониевыми солями в виде $Bi\Gamma_4^-$, а кадмий — $Cd\Gamma_4^{2-}$.

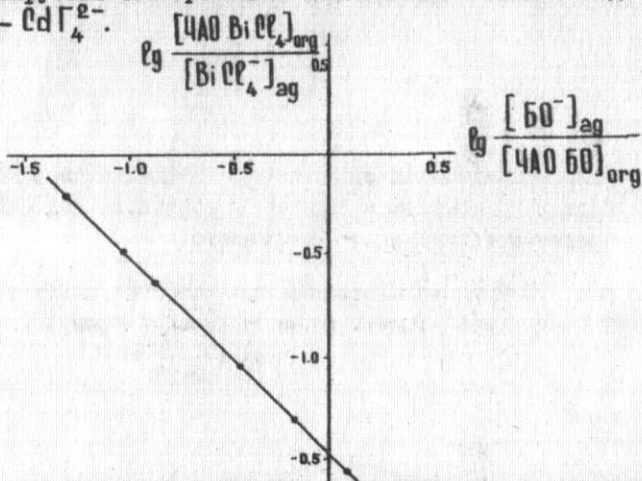
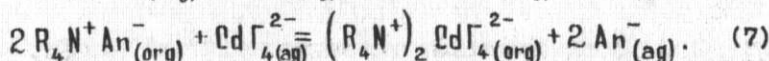


Рис. 8. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения хлоридного комплекса висмута от обратного коэффициента распределения бутилового оранжевого

Аналогичный состав экстрагируемых комплексов показал химический анализ.

Таким образом, анионообменная экстракция галогенидных комплексов висмута и кадмия ЧАС описывается уравнениями (6) и (7):



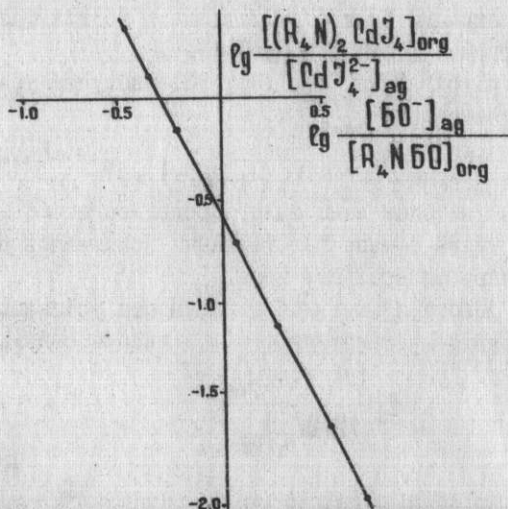


Рис. 9. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения иодидного комплекса кадмия от обратного коэффициента распределения бутилового оранжевого

На рис. 10 приведена зависимость условных констант обмена бромидных комплексов висмута от концентрации бромид-ионов.

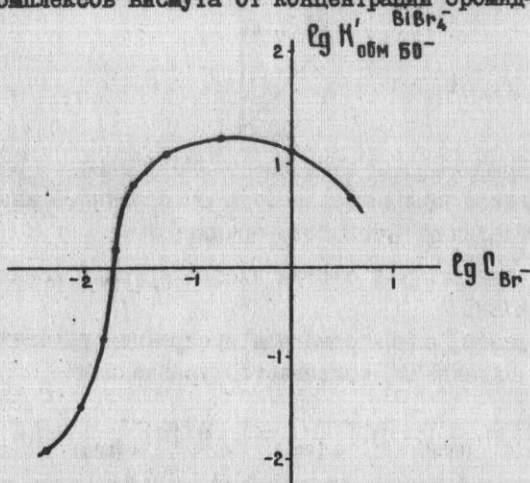


Рис. 10. Билогарифмическая зависимость условной константы обмена $K'_{обм Br-}^{BiBr_4^-}$ от концентрации бромид-ионов

Видно, что эта зависимость проходит через максимум. Такой характер зависимости объясняется изменением характера комплексообразования висмута с бромид-ионами в водной среде. При малых концентрациях бромид-ионов висмут находится преимущественно в форме низших комплексов, а поэтому условная константа обмена невелика. В области максимума наибольшая часть висмута находится в виде экстрагируемых комплексов BiBr_4^- . Дальнейшее повышение концентрации бромид ионов приводит к образованию плохо экстрагирующихся комплексов состава BiBr_5^{2-} и BiBr_6^{3-} ионов, а поэтому условная константа обмена снижается.

Аналогичный характер влияния концентрации галогенид ионов на условную константу обмена наблюдается и для хлоридных комплексов висмута.

Для кадмия с ростом концентрации Br^- ионов в интервале концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ - 2,5 моль/л наблюдается рост $K'_{\text{Br}_4^{2-}}^{\text{Cd}}$.

Значения термодинамических констант обмена галогенидных комплексов висмута и кадмия рассчитывались по уравнениям (8) и (9) соответственно:

$$K_{\text{An}^-}^{\text{BiBr}_4^-} = K'_{\text{An}^-}^{\text{BiBr}_4^-} \cdot \alpha \quad (8)$$

$$K_{\text{An}^-}^{\text{CdBr}_4^{2-}} = K'_{\text{An}^-}^{\text{CdBr}_4^{2-}} \cdot \beta \quad (9)$$

где α и β — коэффициенты побочной реакции экстрагируемых ионов.

В ряду хлоридные, бромидные, йодидные комплексы висмута и кадмия наблюдается возрастание сродства к фазе ЧАС. Это объясняется ростом размеров металлокомплексного иона и уменьшением энергии гидратации в этом ряду.

Значения термодинамических констант обмена приведены в табл. 3 и 4.

Сродство галогенидных комплексов висмута и кадмия к катиону ЧАС зависит от природы разбавителя и pH. Так, с увеличением pH наблюдается уменьшение экстрагируемости металлов. Это можно объяснить протеканием конкурирующей реакции гидролиза металла и снижением концентрации экстрагируемой формы металла. Все растворители по характеру влияния на обмен галогенидных комплексов висмута и кадмия на ЧАО Br^- делятся на две группы. К первой группе относятся активные растворители (CH_3CO_2 , амиллацетат, спирты), их добавки к толуолу уменьшают сродство металлов к катиону ЧАО. Добавки к толу-

ду инертных растворителей увеличивают сродство металлов к фазе ЧАС. Это объясняется тем, что галогенидные комплексы висмута и кадмия хуже, чем BiO^- ион сольватируются "активными" добавками.

В случае инертных растворителей (октан, CCl_4) значения $\text{K}_{\text{BiCl}_4^-}$ и $\text{K}_{\text{CdCl}_4^{2-}}$ возрастает, что обусловлено слабой сольватацией такими растворителями и их смесями с толуолом, как комплексов металлов, так и ионов BiO^- .

Таблица 3

Логарифмы термодинамических констант обмена галогенидных комплексов висмута на стандартный хлорид-ион

Растворитель ЧАС	$\lg K_{\text{BiCl}_4^-}$	$\lg K_{\text{BiBr}_4^-}$
Толуол+1об.%октанол	4,82	7,94
Толуол+2об.%октанол	4,74	7,41
Толуол+10об.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$	4,62	8,16
Толуол+50об.%октана	6,06	9,36
Толуол+25об.%амилацетата	5,77	9,39
Толуол+50% CCl_4	5,80	9,47

Таблица 4

Логарифмы термодинамических констант обмена галогенидных комплексов кадмия на стандартный хлорид ион

Растворитель ЧАС	$\lg K_{\text{CdCl}_4^{2-}}$	$\lg K_{\text{CdBr}_4^{2-}}$	$\lg K_{\text{CdI}_4^{2-}}$
Толуол+1об.%октанол	11,17	11,34	19,49
Толуол+2об.%октанол	10,99	11,11	19,24
Толуол+10об.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$	9,96	10,70	18,86
Толуол+50об.%октана	12,75	14,05	21,31
Толуол+25об.%амилацетата	12,49	14,17	-
Толуол+50об.% CCl_4	12,85	13,86	21,44

НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА И КАДМИЯ С ЧАС

Разработаны высокочувствительные методики определения висмута и кадмия в различных объектах. Изучена селективность методик. С учетом высокого сродства бромидных комплексов висмута в фазе ЧАО Вг разработана экстракционно-фотометрическая методика определения висмута, сущность которой основана на том, что в интервале pH 0-2 бромидный комплекс висмута количественно экстрагируется ЧАС. Определение висмута сводится к фотометрированию органической фазы относительно раствора сравнения. В качестве раствора сравнения используется толуольный раствор бромида высшего четвертичного аммониевого основания. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при $\lambda = 390$ нм. Калибровочный график строится аналогичным образом. Оптимальная концентрация бромидной формы четвертичного основания $1 \cdot 10^{-1} + 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а бромид ионов — 0,2 моль/л, pH = 0 + 1.

Спектр поглощения бромидного комплекса висмута в толуоде характеризуется узкой полосой с резким максимумом при $\lambda = 390$ нм (рис. II). Он сильно отличается от спектров бромидных комплексов других металлов. Высокая надежность достигается тем, что для каждого определения можно снять спектр светопоглощения экстракта и сравнить его со спектром стандартного толуольного раствора ЧАО BiBr_4 .

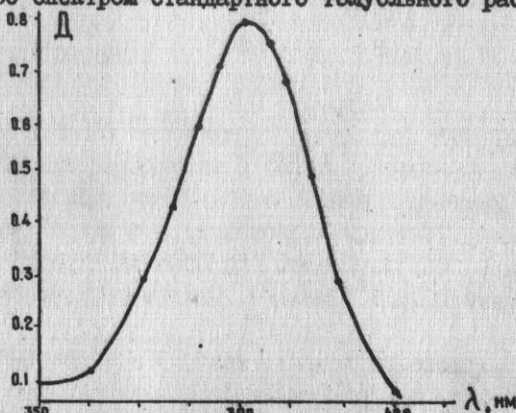


Рис. II. Спектр светопоглощения толуольного раствора ТНОДА BiBr_4 .

Продолжительность определения 20 мин. для сплавов и 5 мин. для водных растворов, чувствительность по висмуту $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, относительная ошибка определения 1-2%. При концентрации экстрагента $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л определению висмута не мешают: $1 \cdot 10^{-3}$ -кратные количества щелочноземельных металлов, Cu, Ni, Zn, Вв, 500-кратные коли-

чества Fe, Mn, Sb, Si, P, As, 100-кратные количества Pb, Sn, а также $1 \cdot 10^4$ -кратные количества анионов: сульфат, хлорид, фторид. Нами не обнаружено элементов, которые при наличии в растворе в равном количестве с висмутом мешали определению. Путем увеличения концентрации экстрагента можно увеличить селективность методики.

В табл. 5 приведены результаты анализа сплава на основе меди с аттестованным количеством висмута ($1,70 \cdot 10^{-3}\%$).

Таблица 5

Результаты определения висмута в стандартном образце М25Х для химического анализа латуни Л-68 № 222-72 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел "Стандартные образцы")

Масса навески в г сплава	Найдено % Вi по нашей методике	Найдено % Вi по ГОСТ 6689.17-75 с. 4-5
2,0040	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$
2,5003	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$
2,5008	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$
3,0000	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$
3,0013	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$
3,5020	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$
3,5008	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-3}$
4,0008	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$
3,5020	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$

Определение висмута в экстракте можно производить атомноабсорбционным методом. Нами выполнено определение висмута на атомноабсорбционном спектрофотометре ААС1 с вычислительным устройством для преобразования экстинкции при $\lambda = 223,06$ нм. Использовалось пламя воздух-ацетилен. Толуольный экстракт, содержащий 4AO BiBr_4^- , необходимо разбавлять 1:10 метанслом (по объему). Чувствительность определения по висмуту $1,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Ошибка определения составляет 2-15%.

Коэффициент молярного поглощения ионного ассоциата 4AOBO примерно в 2,8 раза больше, чем у ионного ассоциата 4AO BiBr_4^- . Поэтому использование в качестве экстрагента галогенидного комплекса висмута 4AOBO позволяет увеличить чувствительность определения висмута в 2,8 раза. С учетом высокого сродства бромидных комплексов висмута к фазе ЧАС разработана методика определения висмута в водах, основанная на вытеснении БО бромидным комплексом висмута их ТНОДАВО. Решающее значение имеет выбор оптимального pH. При низких pH срод-

ство БО к фазе ЧАС резко снижается и поэтому возможно его вытеснение в водную фазу даже бромид ионом. И наоборот, при высоких pH снижается сродство BiBr_4^- к ТНОДАБО и поэтому возможно неполное вытеснение им БО в водную фазу. Этот эффект будет сильно проявляться при высоких степенях заполнения фазы ЧАС бромидным комплексом висмута. В качестве критерия для выбора оптимального pH возьмем равенство концентраций непроэкстрагировавшегося висмута и концентрации ТНОДА Br при 50% вытеснении из фазы ЧАС. Т. е.:

$$[\text{BiBr}_4^-]_{\text{ог}} = [\text{ТНОДА Br}]_{\text{ог}} \quad (\text{I})$$

Иными словами, приравняем количество БО, невытесненное, количеству БО, которое вытесняется бромид ионом. При этом ошибка за счет вытеснения БО бромид ионом будет компенсироваться ошибкой за счет невытеснения БО BiBr_4^- в точке, где БО вытеснен из фазы ЧАС на 50%. Для $\text{pH} \leq 3$ $K_g \ll [\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = K_g \cdot \sqrt{\frac{C_{\text{исх.}} \cdot K_{\text{Br}^-}^{\text{BO}}}{2[\text{Br}^-] \cdot K_{\text{BO}}^{\text{BiBr}_4^-}}}, \quad (\text{II})$$

где K_g — константа диссоциации бутливого оранжевого.

Используя уравнение (II), можно рассчитать оптимальную концентрацию ионов водорода для любых исходных концентраций ТНОДАБО. Сделанные выводы относятся к соотношению фаз экстракционной системы 1:1. Так, для $C_{\text{исх.}}$, равной $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 0,8$. Относительная ошибка составляет 1-2%, что подтверждается результатами статистической обработки данных для модельных растворов, представленных в табл. 6. Чувствительность методики по висмуту $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Таблица 6

Результаты определения Bi в водах ($n = 10$, $\alpha = 0,95$)

Введено Bi в мг/л	Найдено Bi в мг/л	S в мг/л
3,14	$3,18 \pm 0,05$	0,07
2,14	$2,16 \pm 0,04$	0,06

Увеличить чувствительность данной методики можно с помощью предварительного концентрирования висмута ЧАО в бромидной форме и последующем проявлении экстракта водным раствором, содержащим бутлиловый оранжевый, бромид ионы, серную кислоту. Концентрация проявителя выбирается такой, что было обеспечено полное вытеснение бромид ионов и не было вытеснения BiBr_4^- . Оптимальная величина равновесной концентрации красителя в водной фазе для случая 30% заполнения ЧАС висмутом

$$0,7 [\text{R}_4 \text{N}^+ \text{BiBr}_4^-] = 0,3 [\text{R}_4 \text{N}^+ \text{BO}^-] \quad (\text{I2})$$

может быть рассчитана по формуле

$$[Br^-] = \sqrt{2,3 K_{Br_4^{2-}}^{Bi} [Br^-]_{ag} C_{\text{ЧАО}} / K_{Br^-}^{Bi}}, \quad (13)$$

где $C_{\text{ЧАО}}$ — исходная концентрация ЧАО в толуол+50% октана бинарной смеси. Уравнение (13) выведено из условия, что

$$[R_4 N^+ Br^-]_{org} = [Bi Br_4^-]_{ag} \quad (14)$$

т.е. выбирается такая концентрация красителя, чтобы количество вытесненного брома было равно количеству вытесненных комплексов $Bi Br_4^-$. При этом ошибка за счет недовытеснения Br^- -ионов полностью компенсируется ошибкой за счет вытеснения $Bi Br_4^-$. Чувствительность методики $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л по висмуту. С учетом 10-кратного концентрирования чувствительность достигает $1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Определение висмута с помощью этой методики не мешают $1 \cdot 10^4$ -кратный избыток $Cu, Ni, Co, Fe, Ca, Mg, Sb, As, Si, P, Zn, Al, Sn, Hg$. Относительная ошибка — 3–4%. Результаты анализа модельных водных растворов представлены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты статистической обработки определений висмута в модельных растворах

№	Введено моль/л 10^{-7}	Число опытов	Найдено моль/л 10^{-7}	α	S, моль/л
1	1,70	10	$1,70 \pm 0,02$	0,95	0,033
2	2,10	10	$2,12 \pm 0,03$	0,95	0,041

С учетом высокого сродства бромидных комплексов кадмия к фазе ЧАС разработаны методики экстракционно-фотометрического определения кадмия. Сущность методики заключается в следующем. В качестве органической фазы используется толуольный раствор бромида высшего четвертичного аммониевого основания, содержащего не менее 30 атомов углерода, а в водную фазу вводятся бромид натрия или кадмия и ацетатный буфер. После отделения органической фазы от водной кадмий реэкстрагирует аммиачным буферным раствором в присутствии бромид-ионов в воду и определяют в виде комплекса с 4-(пиридил-азо-)резорцином (ПАР). Оптическую плотность измеряют на $\lambda = 495$ нм. Оптимальная концентрация бромидной формы ЧАО $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, бромид-ионов $2 \cdot 10^{-1}$ – $8 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Экстракция кадмия проходит при $pH=6$, создаваемым ацетатным буфером. Реэкстракция производится аммиачным буферным раствором $pH=10$ – 12 в присутствии бромид-ионов $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В качестве раствора сравнения используется водный раствор ПАР в отсутствии ионов кадмия. Опре-

делению кадмия с помощью этой методики не мешает $1 \cdot 10^4$ -кратный избыток Bi, Sb, Sn, Zn, Fe, Cu, Tl, As, Si, Pb, P. Чувствительность определения $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, относительная ошибка 2%.

Определение кадмия в экстракте можно производить фотометрически; в сильно щелочной среде (2,5 моль/л KOH или NaOH) в присутствии избытка дитизона ионный ассоциат $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CdBr}_4$ разрушается и образуется дитизонат кадмия. Приведем конкретную методику определения кадмия.

Пример I. Анализ модельных водных растворов

К 10 мл анализируемого раствора кадмия приливают 10 мл 4 моль/л раствора бромида калия, 10 мл ацетатного буферного раствора (pH = 6,0) и разбавляют водой до 100 мл. Раствор вливают в делительную воронку и добавляют 10 мл толуольного раствора тринионактадециламмония в бромидной форме. Интенсивно встряхивают воронку в течение одной минуты. После расслоения и отстаивания фаз собирается органическая фаза и к ней добавляется 5 мл 5 моль/л KOH, 5 мл воды и 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора дитизона в толуоле, 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора тридецилоксисбензолсульфонокислоты (ТДОВСК) в толуоле. ТДОВСК добавляется с целью уменьшить холостой опыт до нуля. Фотометрирование производится при $\lambda = 515$ нм. Концентрация кадмия находится по калибровочному графику. Чувствительность по кадмью $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Относительная ошибка 2-5%. Определению кадмия не мешает $1 \cdot 10^4$ -кратный избыток Cu, Sn, Fe, Pb, Bi, Sb, Hg, Zn, Si, щелочно-земельных металлов, таллия.

Определение кадмия в экстракте можно производить атомноабсорбционным методом. Определение кадмия в экстракте производилось на атомноабсорбционном спектрофотометре ААС1 с вычислительным устройством для преобразования экстинкции при $\lambda = 228,80$ нм. Использовалась пламя воздух-ацетилен; толуольный экстракт, содержащий $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CdBr}_4$, необходимо разбавлять 1:10 метанолом по объему. Чувствительность определения по кадмью $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Ошибка определения составляет 2-15%.

В В О Д Ы

I. Методом промежуточного иона, в качестве которого использованы анионы кислотных красителей, впервые изучена экстракция ряда красителей (тропеолин O, тропеолин OO, тропеолин OOO, бенгальский розовый, бутлиловый оранжевый) и галогенидных комплексов висмута и кадмия ЧАС и рассчитаны условные и термодинамические значения констант их обмена на хлорид-ион.

2. Установлено, что метод инкрементов групп в логарифм констант распределения позволяет удовлетворительно прогнозировать значения констант обмена кислотных красителей на стандартный хлорид-ион.

3. Путем химического анализа экстракта, а также методом анализа билогарифмической зависимости коэффициента распределения металла от обратного коэффициента распределения красителя установлено, что висмут экстрагируется в виде анионных комплексов $\text{Bi}\Gamma_4^-$, а кадмий — $\text{Cd}\Gamma_4^{2-}$.

4. С ростом pH анионообменное средство висмута и кадмия к фазе четвертичной аммониевой соли падает. Это объясняется ростом концентраций неэкстрагируемых гидрокомплексов этих металлов.

5. Добавки кислых растворителей к толуолу уменьшают средство галогенидных комплексов кадмия и висмута к фазе тринилоктадецил-аммония, а основных и инертных — увеличивают. Эти эффекты объяснены характером сольватации конкурирующих анионов.

6. Разработаны методики селективного концентрирования висмута и кадмия в фазе ЧАС, основанные на анионообменной экстракции галогенидных комплексов. Методики позволяют концентрировать кадмий и висмут 10^3 раз. При этом достигается их отделение от избытка Cu , Ni , Co , Fe , Ca , Mg , Sb , As , Si , P , Zn , Al и других элементов.

7. Разработана высокоселективная методика определения висмута, которая основана на фотометрии ионного ассоциата ЧАО Bi Br_4 при $\lambda = 390$ нм. Не обнаружено элементов, которые давали бы аналогичный спектр с ЧАО из бромидных сред или мешали обнаружению висмута. Чувствительность определения по висмуту $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Точность определения 2%.

8. Разработано два варианта экстракционно-фотометрического определения висмута с помощью кислотных красителей. По первому варианту анионные комплексы висмута селективно извлекаются раствором тринилоктадецил-аммония в форме бутилового оранжевого. По количеству витесненного красителя определяется количество металла. Чувствительность методики по висмуту $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Определению висмута не мешает 1000-кратный избыток Be , Zn , Ni , Cu , P , As , Ca , Mg , Al . 500-кратный избыток Fe , Sb . Второй вариант основан на предварительном концентрировании висмута и последующем проявлении экстракта раствором красителя. Чувствительность определения $1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л по висмуту. Определению висмута не мешает 10000-кратный избыток Co , Zn , Ni , Cu , Hg , Sn , P , As , Be , Ca , Mg , Al , Fe , Sb , Si . Точность определения 2%.

9. Разработано два варианта экстракционно-фотометрического определения кадмия. По первому из них кадмий концентрируется ЧАОBr из бромидной среды, рекстрагируется из экстракта аммиачным буфером и определяется в рекстракте фотометрически с ПАР. По второму варианту кадмия экстрагируется ЧАС из бромидной среды, затем экстракт проявляется раствором дитизона из сильно щелочной среды, и кадмия определяется в виде дитизоната. Методики отличаются высокой точностью (2%), селективностью и чувствительностью ($1 \cdot 10^{-8}$ моль/л по кадмию), определению кадмия не мешает $1 \cdot 10^4$ -кратный избыток $\text{Cu, Sn, Fe, Hg, Zn, Sb, Si, Tl}$, щелочноземельных металлов, висмута. Точность определения 2-5%.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Новикова Л.Г. Анионообменная экстракция кислотных красителей четвертичными аммониевыми солями. - В кн.: Третья всесоюзная конференция по аналитической химии: Тез. докл. конф. Минск, 1979, ч. I, с.290-292.

2. Цыганов А.Р., Новикова Л.Г., Рахманько Е.М. Изучение анионообменной экстракции галогенидных комплексов висмута бутилоранжевой солью тринионилкоктадециламмония. - В кн.: Республиканская межвузовская конференция молодых ученых-химиков: Тез. док. конф. Минск, 1979, с. 24.

3. Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. Анионообменная экстракция кислотных красителей солями тринионилкоктадециламмония. Статья в журнале "Известия АН БССР", Минск, 1980, № 2, с. 63-66.

4. Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л. Анионообменная экстракция хлоридных и бромидных комплексов висмута. Статья в журнале "Известия АН БССР", Минск, 1980, № 5, с. 9-13.

5. Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. Применение четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического определения висмута. - В кн.: Уральская конференция "Новые физико-химические методы анализа материалов металлургической, машиностроительной промышленности и объектов окружающей среды": Тез. док. конф. Свердловск, 1980, с. 83.

6. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Егоров В.В. Применение четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического определения кадмия. - В кн.: Уральская конференция "Новые физико-химические методы анализа материалов металлургической, машиностроительной промышленности и объектов окружающей

среды": Тез. док. конф. Свердловск, 1980, с. 105.

7. Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л., Судник В.В., Трофименко Н.Е. Экстракционно-спектрофотометрическое определение висмута в воде. Статья в журнале аналитической химии. Москва, 1981, т. 36, № 3, с. 469-473.

8. Положительное решение по заявке № 2931521/23-26/075681/ от 26 мая 1981 года. Способ фотометрического определения висмута. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Судник В.В.

Автор


Цыганов

А.Р. Цыганов



100

АТ І3486. Подписано к печати 16.07.81 формат 60x84 1/16
Объем печ. л. . I Тираж 100 экз. Заказ 492 . Бесплатно.
Отпечатано на роталпринте БГУ им. В.И.Ленина
г. Минск, Ленинский проспект, 4



0-06



800000037 10566

Бел. аддзель

1994 г.

М. Мінск. Выдадзена ў пераказе з беларускага арыгіналу ў 1994 г. па арыгіналу ўладальніка праваў аўтарскага права. Выдадзена ў пераказе з беларускага арыгіналу ў 1994 г. па арыгіналу ўладальніка праваў аўтарскага права.