

ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА СУРЬМЫ С РЕАГЕНТОМ С 6-МЕТОКСИ-3-МЕТИЛ- БЕНЗТИАЗОЛ-АЗО-4N-МЕТИЛДИФЕНИЛАМИНОМ

(Ужгородский государственный университет)

В литературе описаны методы экстракционно-фотометрического определения сурьмы с некоторыми трифенилметановыми красителями [1—4] и родамином С [5]. Однако при извлечении различными растворителями ионного ассоциата сурьмы коэффициент распределения зависит от соот-

ношения водной и органической фаз. С увеличением отношения коэффициент распределения уменьшается, поэтому для определения сурьмы из разбавленных растворов проводят предварительное концентрирование.

Нами разработан метод определения сурьмы, основанный на экстрак-

Заводская лаборатория, 1970, № 5, 513—640

ции ионного ассоциата, образованного хлоридным анионным комплексом сурьмы с катионом азокрасителя 6-метокси-3-метилбензтиазол-азо-4N-метилдифениламина (ММАМ), позволяющий проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение сурьмы. Ранее ММАМ был применен для экстракционно-фотометрического определения цинка [6].

Было изучено влияние кислотности среды, природы кислоты и растворителя, концентрации хлорид-ионов и реагента, времени экстракции и отношения объемов водной и органиче-

является 1—4-н. по HCl и 1—6-н. по H₂SO₄ и H₃PO₄.

На рис. 2 приведены спектры поглощения экстрактов тройного комплекса сурьмы и реагента при извлече-

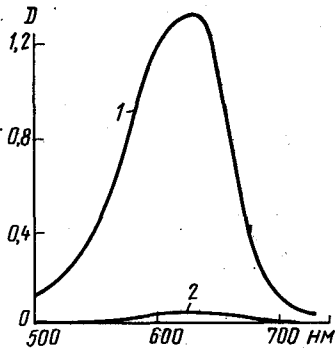


Рис. 2. Спектры поглощения амилацетатных экстрактов ионного ассоциата сурьмы (1) и реагента (2)

нии амилацетатом. Максимум поглощения тройного комплекса находится в области 628—634 нм.

Таблица 1

Экстракция тройного комплекса сурьмы

Экстрагент	$\lambda_{\text{макс}}$	K_p	$E, \%$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	D_R/D_K
Амилацетат . . .	634	12,8	95	7,7	30
Изобутилацетат . . .	628	10,0	91	7,4	21
Бутилацетат . . .	632	6,1	86	7,0	19

ской фаз на коэффициент распределения сурьмы.

В качестве экстрагентов испытаны бензол и его производные, изоамиловый и нониловый спирты, ацетофенон, метилэтилкетон и ацетилацетон, амилацетат, этилбензоат, дибутилфталат, хлороформ, дихлорэтан, нитробензол и о-нитротолуол. Углеводороды не извлекают тройного комплекса сурьмы. Спирты, кетоны, галоидопроизводные углеводов и нитросоединения хорошо извлекают даже соль красителя и поэтому в качестве экстрагентов в данном случае непригодны. Лучшими экстрагентами оказались сложные эфиры уксусной кислоты (табл. 1).

Тройной комплекс сурьмы экстрагируется амилацетатом из соляно-, серно- и фосфорнокислой среды (рис. 1). Оптимальной кислотностью

В табл. 1 приведены значения молярных коэффициентов погашения тройного соединения сурьмы. Указаны также отношения оптических плотностей экстрактов тройного комплекса к оптическим плотностям экстрактов реагента D_K/D_R . По этому критерию и по чувствительности лучшим экстрагентом оказался амилацетат.

Методом повторной экстракции определены коэффициенты распределения и степень однократного извлечения сурьмы. Однократной экстракцией амилацетатом извлекается до 95% сурьмы. Коэффициент распределения сурьмы уменьшается в ряду амилацетат>изобутилацетат>бутилацетат.

Оптимальная концентрация реагента в водном растворе — $1,66 \cdot 10^{-4}$ м. Для практически полного извлечения сурьмы достаточен двукратный избыток реактива.

Состав комплекса, установленный методом изомольных серий и методом отношения тангенсов углов, соответствует отношению $\text{SbCl}_6^-:\text{МММ} = 1:1$.

Константу диссоциации окрашенного комплекса определяли методом разбавления [7]. Среднее ее значение, рассчитанное по формуле

$$K_d = \frac{(D_1 - D_n)^2 C}{(V_n - 1)^2 D_1^2},$$

оказалось равным $1,77 \cdot 10^{-8}$. Оптическая плотность экстрактов не изменяется в интервале отношения вод-

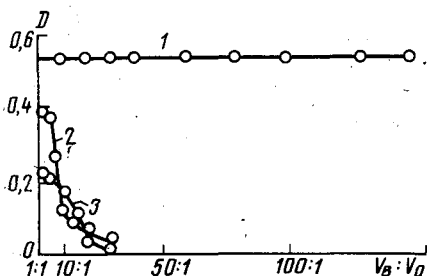


Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстрактов соединения SbCl_6^- с МММ (1), родамином С (2) и метилловым фиолетовым (3) от соотношения $V_{\text{в}}:V_{\text{о}}$:
1 — $[\text{HCl}] = 3\text{-н.}$, $\lambda = 610$ нм, амиллацетат;
2 — $[\text{HCl}] = 5\text{-н.}$, $\lambda = 540$ нм, бензол;
3 — $[\text{HCl}] = 1\text{-н.}$, $\lambda = 580$ нм, амиллацетат

ной и органической фаз от 1 до 200 (рис. 3). Это дает возможность выделять и одновременно определять сурьму из сильно разбавленных растворов, содержащих 0,002—0,01 мкг/мл Sb. Приведены также кривые зависимости оптической плотности экстрактов хлористбата с родамином С и метиловым фиолетовым от $V_{\text{в}}:V_{\text{о}}$. Родамин С позволяет концентрировать сурьму в 5 раз, а метиловый фиолетовый в ≤ 3 раза. С дальнейшим увеличением объема водной фазы оптическая плотность экстрактов падает:

Равновесие экстракции наступает за 1 мин; окрашенные экстракты устойчивы на протяжении суток. Закон Бера соблюдается в интервале 0,1—5 мкг/мл Sb.

Изучено влияние посторонних ионов на оптическую плотность экстрактов ионного ассоциата сурьмы (10 мкг Sb). Определению не мешают граммовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, Zn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} и Cr^{+3} , 10000-кратные количества Cd^{+2} , Hg^{+2} , Sn(IV) , Te(IV) , As(V) , Bi(V) , 1000-кратные In^{+3} , Hf(IV) и Fe(III) (в присутствии H_3PO_4), а также 10000-кратные Br^- и NO_3^- . Мешают определению Tl^{+3} , Au^{+3} и Ga^{+3} , I^- и SCN^- . На основании полученных данных разработан метод определения микроколичеств сурьмы.

Исследуемый раствор помещают в делительную воронку и создают среду 6-н. по HCl или 9-н. по H_2SO_4 . Добавляют хлористый натрий из такого расчета, чтобы конечная концентрация хлорид-ионов составляла ≥ 2 г-ион/л. Окисляют Sb (III) до SbCl_6^- при перемешивании, добавляя 5 мл свежеприготовленной хлорной воды. Избыток окислителя разрушают насыщенным раствором мочевины. Раствор разбавляют так, чтобы он был 3-н. по HCl или 4-н. по H_2SO_4 . Прибавляют 1 мл 0,05%-ного водного раствора МММ, 6 мл амиллацетата и экстрагируют 1 мин. После разделения фаз органический слой отделяют, центрифугируют и фотометрируют на ФЭК-56 при 610 нм или на спектрофотометре при $\lambda_{\text{эф}} = 634$ нм. Количество сурьмы находят по калибровочному графику.

Разработаны методы определения сурьмы в соляной и серной кислотах и воде. В работе пользовались бидистиллятом, очищенным дополнительно ионообменным методом [6]. Для очистки соляной кислоты проводили экстракцию примесей метилизобутилкетонем [8] с дальнейшей перегонкой в кварцевом приборе [9]. Серную кислоту очищали перегонкой в кварцевом приборе под уменьшенным давлением [10]. Хлористый натрий был квалификации «о. ч.» и не содержал примеси сурьмы.

Для определения сурьмы в соляной кислоте 300 мл пробы помещают в делительную воронку емкостью 1,5 л, прибавляют 5 мл хлорной воды и перемешивают 2 мин. Прибавляют 50 мл насыщенного раствора мочевины и через 5 мин 850 мл бидистиллята. Добавляют 1 мл 0,05%-ного раствора МММ, 10 мл амиллацетата и экстрагируют 1 мин. После отстаивания органическую фазу отделяют, центрифугируют и измеряют оптическую плотность экстрактов относительно экстракта холостого опыта. Количество сурьмы находят по калибровочному графику или методом добавок.

Для определения сурьмы в серной кислоте 100 мл кислоты помещают в делительную воронку емкостью 1,5 л, прибавляют 300 мл бидистиллята и 60 г NaCl. Окисляют Sb (III) при тщательном перемешивании 5 мл хлорной воды. Избыток окислителя разрушают,

прибавляя 50 мл насыщенного раствора мочевины и 450 мл бидистиллята. Далее поступают, как при анализе соляной кислоты.

Таблица 2

Определение сурьмы в кислотах и воде

Анализируемый материал	Добавлено Sb, мкг	Найдено Sb		Ошибки, % отн.
		мкг	% · 10 — 6	
300 мл HCl	0	1,4	0,4	—
	2	3,6	1,1	+5,8
	3	4,6	1,5	+4,5
	6	7,2	2,3	-2,7
100 мл H ₂ SO ₄	0	0,9	0,3	—
	2	3,0	1,2	+3,4
	3	4,1	1,6	+5,1
	6	6,7	2,6	-2,9
300 мл воды	0	0,6	0,2	—
	2	2,8	0,9	+7,1
	3	3,4	1,1	+5,5
	6	6,8	2,3	+3,0

Для определения сурьмы в воде помещают 300 мл в делительную воронку емкостью 1,5 л, приливают 300 мл HCl (1,19) и окисляют сурьму (III) 5 мл хлорной воды. Прибавляют 50 мл насыщенного раствора мочевины и 550 мл бидистиллята. Далее по-

ступают так же, как при определении сурьмы в соляной кислоте.

Для проведения холостых опытов вместо испытуемых кислот и воды берут очищенные кислоты и воду, очищенную дополнительно ионообменным методом. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Поступила 17/IX 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю. Ю. и Филиппова Н. А. Заводская лаборатория, 1952, XVIII, с. 30.
2. Jean M., Anal. chim. acta, 1952, 7, 462.
3. Лапин Л. П., Гейн В. О. Труды комиссии по аналитической химии, АН СССР, 1956, 7(10), с. 217.
4. Goto H., Kakita J., Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ., 1958, Ser. A 10, 103.
5. Fredrick W. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, 922.
6. Киш П. П., Зимомря И. И. Заводская лаборатория, 1969, XXXV, 541.
7. Бабко А. К. Заводская лаборатория, 1947, XIII, 10.
8. Riedel K., Z. anal. Chem., 1957, 159, 110.
9. Солодовник С. М., Василевская Л. С. Кондрашина А. И. Качество материалов для полупроводниковой техники. Металлургиздат, 1959, 116.
10. Dieh J. H., Smith G. H. В книге «Proceedings of the International Symposium on Microchemistry», Pergamon Press, Oxford, 1960, 36.